ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B., E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. C. JONES IN BALTIMORE, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCII. BAND. 4. HEFT

MIT 22 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1917

Ausgegeben am 18. September 1917.



Preis des Bandes (6 Hefte) M. 22.—.

Inhalt.

Diffusion und Osmose unter der Wirkung kapillarelektrischer Kräfte.

Von

Toni Hamburger.

(Eingegangen am 4. 2. 17.)

Die alltägliche und so viel studierte Erscheinung der Diffusion und Osmose durch Membranen birgt nach wie vor eine Fülle ungelöster Probleme. Auch van't Hoffs Theorie der Lösungen, die von Pfeffers osmotischen Druckmessungen ausging, hat daran wenig geändert; selbst der einfachste Grenzfall der maximalen Osmose bei Zwischenschaltung einer semipermeablen Membran zwischen eine Lösung und das reine Lösungsmittel bedarf insofern weiterer Erforschung, als die Natur der Semipermeabilität unaufgeklärt, und damit auch die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und Lösungsmittel einstellt, bisher undefinierbar ist. Die Erklärungsschwierigkeiten wachsen, sobald gemäss den Eigenschaften der gewöhnlichen Membranen Osmose und Diffusion nebeneinander hergehen. Aber gerade dieser häufigste Fall ist für viele Fragen, so besonders für die Fragen des Stoffaustausches in den Organismen, von fundamentaler Bedeutung, und daher ist es nur begreiflich, dass die Etappen auf dem Weg zu unseren heutigen Kenntnissen von den Vorgängen der Diffusion und Osmose häufig den Namen von Physiologen tragen, wie Dutrochet, A. Fick, C. Ludwig, de Vries und Pfeffer. Auch die folgenden Untersuchungen knüpfen an die Physiologie an; sie beschäftigen sich im wesentlichen mit der Nachprüfung der Angaben von Pierre Girard, der, von physiologischen Fragen ausgehend, eine Anzahl rein physiko-chemischer und physiologischer Experimente anstellte, nach deren Ergebnis eine sehr weitgehende Beteiligung kapillarelektrischer Erscheinungen bei der Diffusion und Osmose anzunehmen wäre[1]). Diese Nachprüfung war geboten, weil einesteils die Unzulänglichkeit der experimentellen Angaben und der theoretischen Erörterungen Zweifel an der Richtigkeit weckte,

[1]) Girard, Compt. rend. de l'Acad. **146**, 927 (1908); **148**, 1047 u. 1186 (1909); **150**, 1446 (1910); **153**, 401 (1911); **156**, 1401 (1913); Compt. rend. de la Soc. de Biol. **74**, 520 (1913); **76**, 532 u. 839 (1914).

anderenteils im Fall der Bestätigung die Konsequenzen von grosser Bedeutung sind; hinzu kommt, dass neuerdings die Stimmen, welche dem kapillarelektrischen Faktor bei der Diffusion und Osmose das Wort reden, sich mehren, so dass eine Sonderung richtiger und falscher Beobachtungen um so nötiger wird. Die Nachprüfung erstreckte sich allein auf die physiko-chemischen Experimente Girards. Diese sollen nun zuerst beschrieben, kritisiert und mit denen anderer Autoren zusammengestellt werden; danach werden unsere eigenen Versuche angeführt.

Girards Beobachtungen betreffen 1. die kapillarelektrische Ladung der Membran, 2. die Diffusion und 3. die Osmose unter dem Einfluss kapillarelektrischer Kräfte. In dieselben Kapitel sind unsere eigenen Versuche geordnet.

1. Versuche über den Einfluss von Membranen auf die elektromotorische Kraft von Ketten: Man denke sich die Membran zerstückelt und die Teile in einer Elektrolytlösung suspendiert; dann werden diese Teile nach Perrin[1]) in Gegenwart „aktiver" Ionen, wie besonders H^+, OH^- oder dreiwertiger Ionen, geladen; jeder Teil ist von einer Helmholtzschen Doppelschicht umgeben. Diese Ladungen können, wenn die Teile zur intakten Membran zusammengefügt sind, in der Membran derart geordnet sein, dass von einer Fläche zur anderen ein Potentialsprung entsteht, die Membran ist „polarisiert". Solche Membranpolarisation kommt in folgenden Versuchen von Girard[2]) in Betracht:

Liegt eine Membran in einer Konzentrationskette im Diffusionsgefälle des Elektrolyten zwischen den Konzentrationen c_1 und c_2, und handelt es sich um einen aktiven Elektrolyten im Sinne von Perrin, so ist die Diffusions-E. K. zwischen c_1 und c_2 kleiner als ohne Membran; sie beträgt z. B. an der Grenze:

$$\frac{m}{10} HCl \,\Big|\, \frac{m}{500} HCl \text{ statt } \pi = 0{\cdot}060 \text{ Volt nur } \pi = 0{\cdot}024 \text{ Volt,}$$

wenn ein Diaphragma von $CrCl_3$ zwischengeschaltet ist. Girard gibt folgende Erklärung: Sobald die Kette geschlossen wird, bewirkt der Strom, dass die Elektrolytlösung, welche in den Poren der Membran entgegengesetzte Ladung führt als die Membransubstanz, elektroosmotisch bewegt wird. Die mitgeführten Ladungen erzeugen eine Polarisation der Membran; die durch die Konvektion entstehende polarisatorische Kraft ist der Diffusions-E. K. entgegengerichtet. Konstruieren wir einen bestimmten Fall — Girard teilt nicht mit, wie seine Ketten zu-

[1]) Compt. rend. de l'Acad. **136,** 1388 u. **137,** 513 (1903); Journ. de Chim. phys. **2,** 601 (1904).

[2]) Compt. rend. de l'Acad. **146,** 927 (1908).

sammengestellt waren —, nehmen wir z. B. die Kette $H_2 \mid c_1 HCl \mid c_2 HCl \mid H_2$ ($c_1 > c_2$), so fliesst der Strom von rechts nach links, die Diffusions-E. K. ist von links nach rechts gerichtet, und da der negative Poreninhalt sich von links nach rechts bewegen würde, so würde eine Konvektions-E. K. hinzukommen, welche der Diffusions-E. K. entgegengerichtet ist. Entsprechendes müsste für die Kette $H_2 \mid c_1 NaOH \mid c_2 NaOH \mid H_2$ gelten.

Zum Beweis dafür, dass die Membran durch den Stromschluss polarisiert wird, führt Girard an, dass, wenn man die Membran herausnimmt und verkehrt wieder einsetzt, die elektromotorische Kraft um ebensoviel steigt, wie sie vorher gesunken war. Dass es sich wirklich um Polarisation durch Elektroosmose handelt, schliesst Girard aus folgendem Verhalten: Man könnte ja annehmen, dass die Membran, die im Konzentrationsgefälle des Elektrolyten liegt, schon durch die osmotische Strömung von der verdünnteren zur konzentrierteren Lösung hin polarisiert wird — die Richtung dieses Konvektions-π würde eine Vergrösserung, nicht eine Verkleinerung des Diffusions-π bedeuten —; nun teilt aber Girard mit, dass die Membran denselben Einfluss auf die E. K. hat, gleichgültig, ob man die Kette nach dem Schema c_1 | Diaphragma | c_1 | c_2 oder nach dem Schema c_1 | Diaphragma | c_2 aufbaut; die Membran braucht nach Girard also gar nicht im osmotischen Gefälle zu liegen, wenn sie nur irgendwo im aktiven Elektrolyten liegt, welcher entgegengesetzte Ladung annimmt, wie die Membransubstanz, dann muss beim Stromschluss Konvektion durch Elektroosmose zustande kommen. Wir wollen gleich hier einschalten, dass wir dies letzte Ergebnis von Girard nicht bestätigen können (vgl. S. 393).

Bei anderer Gelegenheit entwickelt Girard etwa folgende Vorstellung von der Wirkung der Membran[1]): Wenn die Membran im Diffusionsgefälle eines kapillaraktiven Elektrolyten liegt, so lädt sie sich auf der der grösseren Konzentration zugekehrten Seite mit der Ladung des aktiven Ions. Das hat zur Folge, dass die Diffusion des aktiven Ions oder auch anderer Ionen von der gleichen Ladung durch elektrostatische Abstossung von der Membran verringert wird; für den Fall, dass Säure oder Base diffundierender Elektrolyt ist, würde das gleichbedeutend mit einer Verkleinerung der Diffusions-E. K. sein. Man kann dasselbe auch so ausdrücken: Die Porenwandungen der Membran, die im Konzentrationsgefälle des Elektrolyten liegt, adsorbieren auf seiten der grösseren Konzentration mehr von den aktiven Ionen als auf Seiten der kleineren Konzentration, dadurch kommt ein Potentialgefälle in

[1]) Girard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **76**, 840 (1914).

der Membran zustande; dieses ist im Fall von Säure oder Base der Diffusions-E. K. entgegengerichtet, letztere wird also durch ersteres geschwächt.

Diesen Angaben von Girard wollen wir nun zunächst einige andere an die Seite stellen: Auch Cybulski und Dunin-Burkowski[1]) untersuchten den Einfluss von Diaphragmen auf den Potentialsprung $\frac{m}{10}\, HCl \,\Big|\, \frac{m}{100}\, HCl$; sie fanden:

ohne Diaphragma		$\pi =$	0·0395
mit „	aus Fischblase	=	0·0328
„ „	„ Eiweiss	=	0·0119
„ „	„ Gelatine	=	— 0·0045
„ „	„ Pergamentpapier	=	0·0442

Es findet also, wie in den Versuchen von Girard, bei Fischblase, Eiweiss und Gelatine eine Abnahme, nur bei Pergament eine Zunahme des Diffusions-π statt. Man wird das ganz allgemein so deuten, dass durch die ersten drei Membranen die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, durch Pergament die Geschwindigkeit des Anions relativ verlangsamt wird. Eine Erklärung für den Einfluss der drei aus eiweissartigen Stoffen aufgebauten Membranen, welche nicht, wie die Erklärung von Girard, elektrostatische Einflüsse zugrunde legt, könnte mit Parnas[2]) vielleicht darin gesehen werden, dass die Eiweisskörper als amphotere Elektrolyte H^+ binden, so dass an Stelle des geschwinden H^+-Ions nun langsame komplexe Eiweisskationen die Stromleitung teilweise übernehmen[3]). Die Zunahme des Potentialsprungs durch Pergamentzwischenschaltung ist bisher nicht erklärt.

Mines[4]) untersuchte folgende Kette:

$$\frac{m}{8}\, NaCl \,\Big|\, \frac{m}{80}\, NaCl \,\Big|\, \frac{m}{8}\, NaCl \text{ in Gelatine } \Big|\, \frac{m}{8}\, NaCl.$$

Die Stromrichtung geht von rechts nach links. Das heisst: bei der $NaCl$-Diffusion, bei welcher das Anion als das geschwindere voraus-

[1]) Cybulski u. Dunin-Borkowski, Bull. de l'Acad. de Cracovie 1906, 660. Siehe ferner: Worm-Müller, Pogg. Ann. d. Phys. **140**, 116 (1870); Bein, Zeitschr. f. physik. Chemie **28** (1898).

[2]) Nach brieflicher Mitteilung.

[3]) Fraglich erscheint bei dieser Annahme nur, ob nicht die Eiweisskationen an Zahl zu weit hinter den H-Ionen zurücktreten.

[4]) Journ. of Physiology **42**, 309 (1911).

eilt, wird durch die Zwischenschaltung der Gelatinemembran die Geschwindigkeit des Cl^- relativ verlangsamt, hier wird also, ähnlich wie in den Versuchen von Girard mit HCl, das Diffusionspotential verringert. Mines tauchte nun die Membran für kurze Zeit in 0·01 molare Lösungen von Salzen seltener Erden, und lud ihre Substanz dadurch positiv auf; wurde sie dann wieder in die Konzentrationskette eingesetzt, so ging der Strom umgekehrt von links nach rechts, d. h. die Cl-Ionen wurden nunmehr relativ beschleunigt. Eine Erklärung dafür gibt Mines nicht. Man könnte im Anschluss an Girard (vgl. S. 387) sagen: Die positiv geladene Membran zieht von dem in sie hineindiffundierenden $NaCl$ die Anionen Cl^- an und stösst die Kationen Na^+ zurück, der Diffusionspotentialsprung in der Membran wird also jetzt, anstatt verkleinert, vergrössert, und daher die Umkehrung der Stromrichtung.

2. Membrandiffusion unter dem Einfluss kapillarelektrischer Kräfte: Girard hat festgestellt[1]), dass die Diffusion von Säuren und Laugen durch eine Membran (— welcher Art die Membran bei seinen Versuchen war, ist nicht angegeben —) im Verhältnis zu der der Neutralsalze verzögert wird. Die Erklärung, die er dafür (loc. cit. S. 1048) angibt, ist unverständlich. Im Zusammenhang mit der Angabe im vorigen Abschnitt (vgl. S. 387) kann man annehmen, dass die Geschwindigkeit des kapillaraktiven Ions durch die Ladung der von demselben Ion aufgeladenen Membran verringert wird; das wäre mit einer Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit gleichbedeutend[2]).

Girard teilt ferner Versuche mit, in denen die Membran eine Neutralsalzlösung von reinem Wasser trennte, und in denen überdies zur Polarisation der Membran auf seiten des Salzes eine kleine Menge Säure oder Lauge hinzugesetzt wurde. Von diesen Zusätzen erwartet er eine Verlangsamung oder Beschleunigung der Salzdiffusion, je nachdem das erzeugte Membranpotential mit dem Diffusionspotential entgegengesetzte oder gleiche Richtung hat. Dieser Schluss von Girard ist aber fehlerhaft. Denn, wenn auch der Potentialsprung an der Grenze der zwei Lösungen durch die Membraneinschaltung vergrössert wird (— Potentialmessungen sind nicht mitgeteilt —), so folgt daraus noch keine Vergrösserung der Diffusions-

---

[1]) Compt. rend. de l'Acad. **148,** 1047 (1909); auch **150,** 1446 (1910).

[2]) Auch die Annahme von Parnas (vgl. S. 388), dass die H^+- oder OH^--Ionen sich mit dem Eiweiss der Membran zu Komplexionen vereinigen, würde die Verzögerung verständlich machen.

geschwindigkeit; denn, wenn z. B. das Diffusionspotential $\frac{u-v}{u+v} R \ln \frac{c_1}{c_2}$ dadurch sich vergrössert, dass v kleiner wird, so nimmt die von $u.v$ abhängige Diffusionsgeschwindigkeit ab.

An Versuchen hierüber werden von Girard nur zwei mitgeteilt; der eine ergab, dass aus einer Normallösung von $MgCl_2$ durch eine Gelatinemembran in 30 Minuten 12 mg, nach Ansäuerung der $MgCl_2$-Lösung nur noch 3·5 mg passierten. Die einzige Angabe, die die von Girard geforderte Beschleunigung bei Umdrehung des Membranpotentials beweisen soll, ist das folgende wörtliche Zitat des zweiten Versuchs: „Inversement une trace de soude dans une solution de $NaCl$ saturée suffit à doubler presque pour ce sel la perméabilité d'une membrane en gélatine.“ Es sei gleich hinzugefügt, dass wir diesen Versuch nicht reproduzieren konnten (vgl. S. 407 ff.). Girard folgert, dass die grossen Variationen in der Durchlässigkeit lebender Zellen, welche ein Intervall von weitgehender Permeabilität bis zu fast völliger Impermeabilität umfassen, auf diese Weise elektrostatisch erklärt werden könnten.

3. Membranosmosen unter dem Einfluss kapillarelektrischer Kräfte: Lässt man an eine Membran zwei isotonische Lösungen angrenzen, von denen die eine einen kapillaraktiven Elektrolyten, die andere einen Nichtleiter oder inaktiven Elektrolyten enthält, so kommt es nach Girard[1]) zu einer Osmose, deren Richtung jeweils nach der Natur des Elektrolyten wechselt, und die nach Girard als Elektroosmose aufzufassen ist. Girard teilt folgende Tabelle mit:

	Ladung der Membransubstanz	Diffusionspotential	Richtung der Osmose	Grösse der osmot. Bewegung
1. KCl $NaCl$				0
2. KCl Na_2SO_4				0
3. $MgSO_4$ Rohrzucker				0
4. Rohrzucker Weinsäure	+	+ —	↑	33
5. Rohrzucker $Pb(NO_3)_2$	+	— +	↓	10
6. Rohrzucker K_2CO_3	—	+ —	↓	30
7. Weinsäure Na_2SO_4	+	— +	↓	20

[1]) Compt. rend. de l'Acad. **153**, 401 (1911).

In Versuch 1—3 findet gar keine Osmose statt, weil die Lösungen untereinander isotonisch und die Elektrolyte „inaktiv" sind. In den Versuchen 4—7 ist für die wechselnde Richtung in der Osmose nach Girard massgebend, erstens die Ladung des aktiven Ions, von welcher die Ladung der Membran abhängt, zweitens die Richtung der Diffusions-E.K.

Diesen Versuchen sind ältere und neuere Versuche anderer Autoren verwandt. So finden sich schon in den klassischen Mitteilungen von Graham[1]) Fälle von sogenannter „negativer Osmose", in denen das Lösungsmittel sich gegen das osmotische Gefälle, von Orten grösserer zu Orten geringerer Konzentration bewegte, und dabei handelte es sich um die Diffusion „aktiver" Elektrolyte; z. B. gibt Graham an, dass aus einer Rohrzuckerlösung von grösserer Konzentration Lösungsmittel durch die Membran in Sodalösung von geringerer Konzentration übergeht, und dass sich Weinsäure- oder Oxalsäurelösung durch eine Schweinsblase in Wasser hineinbewegt. Bartell[2]) fand neuerdings Fälle von negativer Osmose bei der Diffusion von Neutralsalzen durch Porzellandiaphragmen, die Art der Salze ist massgebend dafür, ob positive oder negative Osmose erfolgt; alle K- und NH_4-Salze gaben z. B. positive Osmose, auch Natriumsulfat, Natriumacetat und Lithiumsulfat, dagegen die Chloride und Nitrate von Na und Li, ferner Zink- und Magnesiumsalze gaben negative Osmose. Bartell meint, dass die relative Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen für den Effekt massgebend ist (daher nehme die positive Osmose von K und NH_4 über Na zu Li ab), er konstatiert aber selber Ausnahmen von der Regel. Seiner Ansicht nach ist die negative Osmose als Elektroosmose infolge verschiedener Adsorption der jeweils anwesenden Kationen und Anionen aufzufassen; genauer spricht er sich darüber nicht aus. Zu den Versuchen von Bartell hat neuerdings Freundlich[3]) Stellung genommen; er verweist darauf, dass die Flüssigkeitsbewegung gegen den osmotischen Druck als Arbeitsleistung eines elektrischen Stromes aufzufassen sein dürfte, indem die Arbeit der Diffusion zur Geltung kommt; man brauchte dafür nur anzunehmen, dass die Wand der Porzellanporen die Rolle des „äusseren Schliessungsbogens" zwischen den entgegengesetzt geladenen Enden der Poren übernimmt, dass also während der Diffusion Lokalströme in der Membran zirkulieren. Wir fügen hinzu, dass die Reihenfolgen der Kationen und Anionen, die sich aus Bartells Versuchen ergeben, wenn man die Osmosen nach Richtung und Grösse ordnet, offenbar mit den üblichen

[1]) Philosoph. Transact. **144**, 177 (1854).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 646 (1914).
[3]) Kolloid. Zeitschr. **18**, 11 (1916).

Reihen übereinstimmen, denen man beim Einfluss auf die Oberflächenspannung, auf die Hydratation, die Quellung u. a. begegnet; Adsorbierbarkeit und lyotropes Verhalten werden also bei einer Theorie dieser Erscheinungen eher zu erwägen sein als die relative Wanderungsgeschwindigkeit. Unsere eigenen Versuche unterstützen diese Ansicht.

Neue Versuche.

Wie schon gesagt, beziehen sich unsere eigenen Versuche, die zur Nachprüfung der Angaben von Girard und zur weiteren Vertiefung der Kenntnisse von der Membrandiffusion ausgeführt wurden, gerade so wie die bisher referierten Versuche auf die Messung von Membranpotentialen und auf die Messung von Diffusion und Osmose unter dem Einfluss von Aufladungen der Membran durch Ionenadsorption.

I. Der Einfluss der Membranladung auf die Diffusions-E. K.

Ein Teil der hierher gehörenden Versuche wurde so ausgeführt, wie einige Versuche von Girard und von Cybulski und Dunin-Borkowski; es wurden verschiedene Sorten von Membranen in das Diffusionsgefälle eines aktiven Elektrolyten eingelegt, und zugesehen, wie sich dadurch die Diffusions-E. K. π der freien Diffusion ändert.

1. Kette: $Hg, HgCl \left| \frac{1}{10} KCl \right| \frac{1}{100} KCl \left| \frac{1}{100} HCl \right\| \frac{1}{10} HCl \uparrow \frac{1}{10} KCl \left| HgCl, Hg. \right.$

$$\left(\text{Membran zwischen } \frac{1}{10}\, HCl \text{ und } \frac{1}{100}\, HCl.\right)$$

ohne Membran				π = 0·0365
mit Membran	I	aus	Chromat-Gelatine	= 0·0277
„ „	II	„	„	= 0·0275
„ „	III	„	„	= 0·0211
„ „		„	Schweinsblase	= 0·0065
„ „		„	Pergamentpapier	= 0·0350
„ „		„	Kollodium	= 0·0368.

Die Diaphragmen aus Schweinsblase und aus belichteter Ammoniumchromat-Gelatine verkleinern also das Diffusionspotential der Salzsäure. Auch Pergamentpapier wirkt ebenso, wenn auch nur ganz schwach. Cybulski und Dunin-Borkowski fanden, wie (S. 388) erwähnt, bei Pergament Vergrösserung des Potentials. Kollodium ist ohne Einfluss.

2. Durch Salzsäure werden Schweinsblase und Gelatine natürlich

allmählich angegriffen; ein rein chemischer Einfluss ist auch insofern denkbar, als die H-Ionen mit den Eiweisskörpern oder der Gelatine Komplexionen bilden, die an Stelle der H-Ionen den Elektrizitätstransport besorgen (vgl. S. 388). Deshalb wurde in der folgenden Versuchsreihe als „indifferenterer" Elektrolyt Cernitrat zur Aufladung der Membran verwendet:

$$\text{Kette: } Hg, HgCl \left| \frac{1}{10} KCl \right| \frac{1}{500} KCl \left| \frac{1}{500} Ce(NO_3)_3 \right\| \frac{1}{50} Ce(NO_3)_3 \left| \frac{1}{50} KCl \right| \frac{1}{10} KCl \mid HgCl, Hg.$$

$$\left(\text{Membran zwischen } \frac{1}{500}\, Ce \text{ und } \frac{1}{50}\, Ce\right).$$

Ohne Membran				$\pi = -0.0187$[1]
mit Membran I	aus	Chromat-Gelatine		$= -0.0411$
„	„ II	„	„	$= -0.0411$
„	„	„	Schweinsblase	$= -0.0467$
„	„	„	Pergamentpapier	$= -0.0254$
„	„ I	„	Kollodium	$= -0.0200$
„	„ II	„	„	$= -0.0187.$

Auch diesmal wird von seiten des Diaphragmas aus Schweinsblase und Chromat-Gelatine ein starker, von seiten des Pergamentpapiers ein schwacher, und von seiten des Kollodiums so gut wie gar kein Einfluss auf die E. K. der Diffusion des aktiven Elektrolyten ausgeübt. Diesmal steigt aber der Potentialsprung, statt dass er fällt. Das bedeutet jedoch hier wie dort relative Verlangsamung des aktiven Ions durch die Membran, weil bei HCl das Kation, bei Cernitrat das Anion in der Diffusion vorauseilt.

3. Folgender, von Girard angegebener Versuch (vgl. S. 387) wurde wiederholt:

$$\text{Kette: } Hg, HgCl \left| \frac{1}{10} KCl \right| \frac{1}{100} KCl \left| \frac{1}{100} HCl \right| \frac{1}{10} HCl \left\| \frac{1}{10} HCl \right| \frac{1}{10} KCl \mid HgCl, Hg.$$

$$\left(\text{Membran zwischen } \frac{1}{10}\, HCl \text{ und } \frac{1}{10}\, HCl\right).$$

[1]) Das Minuszeichen bedeutet umgekehrte Richtung der Diffusions-E. K. als wie in der vorigen Versuchsreihe; der Strom fliesst in Richtung von links nach rechts.

Die Membran (Chromat-Gelatine) liegt also in der Kette, aber nicht im Diffusionsgefälle. Nach Girard nimmt auch dann die E. K. der Kette ab, gerade so, als wenn die Membran an der Grenze des Konzentrationssprunges läge. Wir können das nicht bestätigen, die Membran ist ohne Einfluss. Damit fällt auch Girards elektroosmotische Hypothese (vgl. S. 387), während sein zweiter Deutungsversuch sich auch unseren Ergebnissen anpasst.

4. Unsere übrigen Versuche sind mehr den Minesschen Experimenten vergleichbar (S. 388). Es wurde nämlich auch von uns untersucht, welchen Einfluss auf die Diffusion eines „inaktiven" Neutralsalzes (z. B. *NaCl*) es hat, wenn die Membran durch einen „aktiven" Elektrolyten aufgeladen wird. Mines nahm diese Aufladung durch kurzes Eintauchen der Membran und nachfolgendes kurzes Abspülen des kapillaraktiven Elektrolyten vor; wir setzten den aktiven Elektrolyten beiderseits von der Membran in der gleichen Konzentration zu. Das ergibt für die Versuche über Diffusion und Osmose, die später erörtert werden (Abschnitt II und III), und in denen wir ebenso verfuhren, viel übersichtlichere Verhältnisse als in den entsprechenden Versuchen von Girard, in denen der aktive Elektrolyt nur auf einer Seite der Membran vorhanden war, und tut doch, entgegen den Angaben von Girard, für die Wirksamkeit der Membran die gleichen Dienste (vgl. S. 408ff.).

Die Versuche wurden entsprechend dem folgenden Beispiel angeordnet:

Kette: $Hg, HgCl \left| \frac{1}{10} NaCl \right| \underset{a}{\frac{1}{10} NaCl} \Big\| \underset{b}{\frac{1}{100} NaCl} \Big| \frac{1}{10} NaCl \mid HgCl, Hg.$

Die Membran aus Chromat-Gelatine liegt zwischen a und b. Die Stromrichtung geht von rechts nach links. Die Messung der E. K. ergibt 0·0006 Volt. Dann wird a und b ersetzt durch $\frac{m}{10} NaCl + \frac{m}{500} Ce(NO_3)_3$, bzw. $\frac{m}{100} NaCl + \frac{m}{500} Ce(NO_3)_3$. Die E. K. beträgt jetzt 0·0026 Volt. Der linke Pol ist also positiver geworden. Diese Steigerung findet nicht statt, wenn *Ce* zu den beiden *NaCl*-Lösungen zugesetzt wird, nachdem die dazwischenliegende Membran entfernt ist. Nach 24 stündigem Auswässern des *Ce* aus der Membran beträgt die E. K. — 0·0015 Volt.

Als positive oder Pluswirkung werden wir weiterhin diejenige Wirkung auf die Membran bezeichnen, welche, wie eben in dem Beispiel, den linken Pol der Kette positiver macht.

In dieser Weise wurde untersucht: a) der Einfluss verschiedener

Salze als kapillaraktiver Elektrolyte auf die Membran, b) der Einfluss der Diffusion verschiedener „inaktiver" Salze auf die E. K., c) der Einfluss von Farbstoffen als aktiven Elektrolyten, d) der Einfluss von Säuren und Basen als aktiven Elektrolyten. Die Ergebnisse finden sich in den folgenden Tabellen; darin bedeuten die Zahlen unter 2 die E. K. unter dem membranaufladenden Einfluss der aktiven Elektrolyte; die Zahlen unter 1 und 3 die E. K. vor diesem Einfluss und nachdem der aktive Elektrolyt durch Wässern aus der Membran wieder entfernt ist.

a) Der Einfluss verschiedener Salze als kapillaraktiver Elektrolyte.

	1.	2.	3.
$Ce(NO_3)_3$ $\frac{m}{500}$	0·0006	0·0026	— 0·0015
„ „	0·0000	0·0025	0·0008
„ „	0·0012	0·0049	0·0014
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ $\frac{m}{500}$	0·0012	0·0030	—
$K_4[Fe(CN)_6]$ $\frac{m}{100}$	0·0008	— 0·0064	— 0·0009
„ „	0·0030	— 0·0088	0·0015
Na-Citrat $\frac{m}{100}$	0·0035	— 0·0068	—
K_2SO_4 $\frac{m}{100}$	0·0010	— 0·0028	—
KJ $\frac{m}{100}$	— 0·0088	— 0·0185	—

Die Tabelle lehrt, dass das Cer- und das Hexamminkobaltsalz in positivem Sinn wirken, das Ferrocyanid und Citrat, in schwächerem Mass auch das Sulfat und Jodid, in negativem Sinn. Dies entspricht einer der Annahmen, die Girard zur Erklärung seiner Versuche machte, und die auf S. 387 erwähnt wurde; wie die Versuche von Mines (S. 388), so kann man also auch unsere Versuche folgendermassen deuten: Wenn die Membran durch Cer- oder Hexamminkobaltiion positiv geladen ist, so wird die Geschwindigkeit des in die $\frac{m}{100}$ $NaCl$-Lösung vorausdiffundierenden Cl-Ions relativ vergrössert, die des Na^+ verkleinert, der linke Pol der Kette wird daher positiver; umgekehrt, wenn die Membran durch Ferrocyanid-, Citrat-, Sulfat- oder Jodid-Ion negativ geladen ist.

Die Abhängigkeit der Membranladung, und dadurch der E. K. von der Konzentration der aktiven Elektrolyte ist aus den folgenden Tabellen zu ersehen:

$Ce(NO_3)_3$		$K_4Fe(CN)_6$	
0	+ 0·0012	0	+ 0·0030
$\frac{m}{1000}$	0·0032	$\frac{m}{1000}$	0·0014
$\frac{m}{500}$	0·0050	$\frac{m}{500}$	0·0007
$\frac{m}{250}$	0·0064	$\frac{m}{250}$	− 0·0008
0	0·0014	$\frac{m}{100}$	− 0·0088
		0	+ 0·0015

Die Membranwirkung nimmt also mit steigender Konzentration an aktivem Elektrolyt zu, nach welchem Gesetz, ist nicht untersucht.

b) Der Einfluss der Diffusion verschiedener Salze.

In den bisherigen Versuchen war $NaCl$ diffundierender Elektrolyt. In den folgenden Versuchen war $NaCl$ durch $LiCl$, K_2SO_4 oder $K.CH_3COO$ ersetzt. Das Diffusionspotential an sich wird dabei dadurch variiert, dass bei $NaCl$ und $LiCl$ das Anion, bei K-Acetat das Kation die grössere Wanderungsgeschwindigkeit hat, während bei K_2SO_4 sich beide Ionen ungefähr gleich schnell bewegen.

	1.		2.
$LiCl$	0·0045	$+\frac{m}{500}$ Ce	0·0056
K_2SO_4	− 0·0233	„	− 0·0058
$K.CH_3COO$	− 0·0360	„	− 0·0289

Die positive Aufladung der Membran durch Cer hat also alle dreimal positive Wirkung. Geht man von der abermals herangezogenen Girardschen Annahme aus, so ist das auch zu erwarten; denn dann muss die Wanderungsgeschwindigkeit des bei der Acetatdiffusion vorangehenden K^+ relativ verkleinert, die des Anions $CH_3.COO^-$ relativ vergrössert, der rechte Pol der Kette demnach weniger positiv, der linke also positiver werden.

c) Der Einfluss von Farbstoffen als kapillaraktiven Elektrolyten.

Wenn die Aufladung der Membran durch Adsorption der aktiven Elektrolyte stattfindet, wie es namentlich nach den Untersuchungen von Freundlich[1]) als feststehend gelten kann, dann sollte auch durch die oberflächenaktiven Ionen der Farbstoffe eine ähnliche Wirkung wie

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 385 (1910); ferner Freundlich u. Schucht, ebenda **85**, 641 (1913).

etwa durch Ce^{+++} oder $Fe(CN)_6^{\equiv}$ zu erzielen sein. Die folgenden Versuche, in denen sowohl basische als auch Säurefarbstoffe verwendet wurden, zeigen, dass das in der Tat der Fall ist. (Die dritte Zahlenkolonne gibt die E. K. an, welche bei gleichzeitiger Wirkung von Farbstoff und kapillaraktivem Salz beobachtet wurden.)

Basische Farbstoffe:

1.		2.		
— 0·0077	+ 0·1% Methylengrün:	— 0·0008	$+\frac{m}{1000}$ *Ce*:	+ 0·0011
— 0·0002	„	+ 0·0002	$+\frac{m}{100}$ Zitrat:	— 0·0015
— 0·0039	+ 0·1% Safranin:	— 0·0017	$+\frac{m}{500}$ *Ce*:	0
— 0·0031	„	— 0·0015	$+\frac{m}{100}$ Zitrat:	— 0·0033

Säurefarbstoffe:

— 0·0027	+ 0·1% Cyanol:	— 0·0044	$+\frac{m}{1000}$ *Ce*:	— 0·0010
— 0·0001	„	— 0·0008	$+\frac{m}{100}$ Zitrat:	— 0·0021
— 0·0023	+ 0·1% Lichtgrün:	— 0·0066	$+\frac{m}{1000}$ *Ce*:	— 0·0031
— 0·0010	„	— 0·0030	$+\frac{m}{100}$ Zitrat:	— 0·0047

Es ergibt sich also, dass die basischen Farbstoffe positiv, die Säurefarbstoffe negativ wirken, dass die positive Farbwirkung durch *Ce* verstärkt, durch Zitrat geschwächt, die negative durch Zitrat verstärkt und durch *Ce* geschwächt wird. Warum gerade die genannten Farbstoffe geprüft wurden, hat seine besonderen Gründe, die später (S. 417) ersichtlich werden.

d) Der Einfluss von Säure und Lauge als aktiven Elektrolyten.

Bei diesen Versuchen kam es zu unvorhergesehenen Schwierigkeiten; die Säuren übten bei ihrem Einfluss auf die Membranen aus Chromat-Gelatine nicht die erwartete positive, Lauge nicht die erwartete negative Wirkung aus. Zunächst zeigte sich, dass nach dem Zusatz der aktiven Elektrolyte die E. K. der Ketten nicht, wie sonst, relativ rasch konstant wurde, sondern sich stundenlang änderte. Ein Versuch mit H_2SO_4 verlief z. B. folgendermassen (die E. K. sind in Millivolt angegeben):

Konzentration	Zeit	E.K.
ohne H_2SO_4	sofort	+ 0·35
	nach 15′	+ 0·41
	„ 30	+ 0·43
$\frac{m}{1200}$ H_2SO_4	sofort	+ 3·15
	nach 15′	+ 3·53
	„ 30	+ 3·50
$\frac{m}{840}$ H_2SO_4	sofort	+ 5·3
	nach 5′	+ 3·94
	„ 15	+ 3·63
	„ 25	+ 2·92
	„ 35	+ 2·72
	„ 45	+ 2·47
$\frac{m}{600}$ H_2SO_4	sofort	+ 4·50
	nach 5′	+ 2·71
	„ 15	+ 1·82
	„ 30	+ 1·52
nach $2^1/_2$ St. frische Lösungen:		
	sofort	+ 7·24
	nach 5′	+ 3·47
	„ 15	+ 1·77
	„ 25	+ 1·30
	„ 35	+ 0·39
	„ 45	+ 0·29
$\frac{m}{540}$ H_2SO_4	sofort	+ 6·20
	nach 5′	+ 2·34
	„ 15	+ 0·57
	„ 35	— 0·15
	„ 45	— 0·90
$\frac{m}{480}$ H_2SO_4	sofort	+ 5·34
	nach 5′	+ 1·02
	„ 15	— 0·10
	„ 25	— 0·50
	„ 35	— 0·83
	„ 45	— 1·03
nach 12 St. frische Lösungen:		
	sofort	+ 8·40
	nach 5′	+ 2·00
	„ 15	+ 0·64
	„ 25	— 1·40
	„ 35	— 1·90
	„ 45	— 2·33
$\frac{m}{240}$ H_2SO_4	sofort	+ 2·10
	nach 5′	— 1·75
	„ 15	— 3·33
	„ 25	— 4·41
	„ 35	— 5·22
	„ 45	— 5·50
$\frac{m}{120}$ H_2SO_4	sofort	— 3·77
	nach 5′	— 9·50
	„ 15	— 10·65
	„ 25	— 11·66
nach 3 St. frische Lösungen:		
	sofort	— 14·85
	nach 15′	— 14·85
	„ 30	— 14·85
	„ 45	— 14·85

Es zeigt sich also, dass die Ketten nicht bloss nicht konstant wurden, sondern dass die Änderung gerade entgegengesetzt verlief, als zu erwarten war, indem mit der Zeit und mit der Konzentration die Schwefelsäure immer stärker negativ machte. Gerade umgekehrt wirkte Natronlauge. Ob hier chemische Veränderungen der Membran eine Rolle spielen oder was sonst die Ursache für diesen Verlauf ist, können wir zunächst nicht angeben.

Der Versuchsverlauf konnte dann insofern vereinfacht werden, als die Ketten bald nach der Zusammenstellung eine konstante E. K. bekamen, wenn die Membranen vorher 48 Stunden lang mit Säure bzw. Lauge vorbehandelt waren. Da bei diesen Versuchen aber für jede Säure- und Laugenkonzentration eine andere Membran genommen wurde, so sind wegen der Differenzen in den Membranen die Werte für ver-

schiedene Konzentrationen nicht so ohne weiteres untereinander vergleichbar wie in den anderen Versuchen.

Wirkung von H_2SO_4:	
$\frac{m}{120}$	— 0·0273 Volt
$\frac{m}{240}$	— 0·0178
$\frac{m}{480}$	— 0·0080
$\frac{m}{540}$	— 0·0118
$\frac{m}{600}$	— 0·0067
$\frac{m}{840}$	— 0·0118
$\frac{m}{1200}$	— 0·0012

Wirkung von $NaOH$:	
1. Wasser	— 0·0081 Volt
$\frac{m}{1000}$ $NaOH$	— 0·0122
2. Wasser	— 0·0090
$\frac{m}{500}$ $NaOH$	— 0·0132

Die Schwefelsäure wirkte also bei dieser Versuchsanordnung weder deutlich positiv noch deutlich negativ, die Natronlauge dagegen so, wie zu erwarten, deutlich negativ. Grössere *NaOH*-Konzentrationen konnten nicht untersucht werden, da sich dabei die Membranen vom Glase loslösten.

Ia. Der Einfluss der Ladung der Membran auf ihre Färbbarkeit.

Das Zustandekommen der Membranaufladung unter dem Einfluss kapillaraktiver Elektrolyte wurde noch auf einem mehr indirekten Weg kontrolliert, der besonders durch bekannte Angaben von Pelet-Jolivet nahegelegt ist; die Versuche wurden auch durch die Erfahrungen veranlasst, welche wir bei unseren in Abschnitt III mitgeteilten Diffusionsversuchen machten. Pelet-Jolivet[1]) zeigte, dass, wenn man ein Adsorbens, wie etwa Wolle, mit einem kapillaraktiven Elektrolyten, wie etwa Säure, behandelt, und nach Perrin dadurch positiv auflädt, ein Farbstoff mit aktivem Ion von entgegengesetzter Ladung, also ein negativer Säurefarbstoff die Wolle kräftig anfärbt, während ohne Vorherbehandlung mit Säure nur eine schwache Färbung zustande kommt.

[1]) Kolloidzeitschr. **2**, 83 (1907) u. **2**, 225 (1908). Vgl. auch Hofmeister, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharm. **28**, 210 (1891); Spiro, Über physikalische und physiologische Selektion. Strassburg 1897; Bethe, Hofmeisters Beitr. **6**, 399 (1905); Zentralbl. f. Physiol. **23**, Nr. 9 (1910); Bethe u. Toropoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 686 (1914).

Dementsprechend legten wir Stücke von chromierter, belichteter und dann ausgewaschener Gelatinefolie, von Pergamentpapier und von Kollodium in Lösungen der aktiven Elektrolyte und danach in verschiedene Farbstofflösungen und verglichen die Stärke der Anfärbung je nach der Vorbehandlung mit aktivem Elektrolyt. Die Ergebnisse sind folgende:

1. Versuche mit Gelatine.

Die verwendeten Farbstoffe wurden sorgfältig daraufhin geprüft, ob sie mit den aktiven Elektrolyten auch keine Niederschläge geben oder Änderungen ihrer Farbe erfahren; ferner mussten sie relativ diffusibel sein. Die Gelatineblättchen wurden für 24 Stunden in die Lösungen der aktiven Elektrolyte gelegt, und dann Farbstoff, meist bis zur Konzentration von 0·01% zugesetzt. Um möglichst Anfärbungsgleichgewicht zu erreichen, wurde die Farbstoff-Elektrolytlösung mehrmals gewechselt. Die Anfärbung wurde bei Gelatine quantitativ mit einem Krüssschen Kolorimeter bestimmt, indem an die Stelle des einen Gefässes des Kolorimeters die Gelatinefolie eingelegt wurde; im anderen Gefäss befand sich zum Vergleich eine Lösung von bekanntem Farbstoffgehalt. Drei Beispiele mögen die Art der Ergebnisse verdeutlichen; die Zahlen bedeuten die Schichtdicken der Vergleichsfarblösung:

Lichtgrün.		Wollviolett.		Saffranin.	
Wasser	2·5	Wasser	0	Wasser	81
$Ce(NO_3)_3\ \frac{m}{1000}$	41	$Ce(NO_3)_3\ \frac{m}{1000}$	24	$Ce(NO_3)_3\ \frac{m}{1000}$	1
$H_2SO_4\ \frac{m}{120}$	57	$H_2SO_4\ \frac{m}{120}$	15	$H_2SO_4\ \frac{m}{120}$	1·5
Na-Zitrat $\frac{m}{100}$	0·5	Na-Zitrat $\frac{m}{100}$	0,5	Na-Zitrat $\frac{m}{100}$	57
Na-Sulfosalicylat $\frac{m}{100}$	0·5	Na-Sulfosalicylat $\frac{m}{100}$	0,5	$NaOH\ \frac{m}{300}$	40
$NaOH\ \frac{m}{300}$	0	$Na_2CO_3\ \frac{m}{200}$	0	$Na_2CO_3\ \frac{m}{200}$	56

So wurden geprüft von Säurefarbstoffen: Lichtgrün, Cyanol, Naphtholgrün, Rosindulin 2B bläulich, Wollviolett und Pikrinsäure, von basischen Farbstoffen: Methylengrün, Methylenblau und Saffranin. Es ergab sich: in Übereinstimmung mit dem Prinzip der elektrischen Adsorption begünstigen aktive Kationen wie Ce^{+++} oder H^+ die Anfärbung mit Säurefarbstoffen und behindern die Anfärbung mit basischen Farbstoffen; umgekehrt wirken aktive Anionen, wie Zitrat, Sulfosalicylat und OH^-. Käme es allein auf die Aufladung durch aktive Ionen in

bestimmtem Sinn an, so sollte die Anfärbung in Wasser in jedem Fall etwa die Mitte zwischen der Anfärbung durch Kation und der durch Anion halten; das trifft aber, besonders bei der Anfärbung mit basischen Farbstoffen, nicht zu, wahrscheinlich, weil die aktiven Elektrolyte als Elektrolyte auch die Quellung der Gelatine mit beeinflussen. Die Anfärbungsversuche stehen im übrigen in Übereinstimmung mit den Messungen über den Einfluss von basischen und Säurefarbstoffen auf das Membranpotential (vgl. S. 397).

2. Versuche mit Pergamentpapier.

Diesmal wurde der Grad der Anfärbung nur abgeschätzt, nicht quantitativ gemessen. Im ganzen stimmen die Ergebnisse mit denen der Gelatineversuche überein: Cyanol und Lichtgrün in Wasser färbten wenig, Zitratzusatz hatte darauf kaum einen Einfluss, durch OH^- wurde die Anfärbung ein wenig geschwächt, dagegen durch Ce^{+++} und $Co(NH_3)_6^{+++}$ deutlich verstärkt. Methylenblau und Methylengrün in Wasser färbten ziemlich stark, Zitratzusatz änderte die Färbung kaum, OH^- verstärkte sie deutlich, und Ce^{+++}, H^+ und $Co(NH_3)_6^{+++}$ schwächten sie. Die Anfärbungen waren sämtlich geringer als bei Gelatine; das stimmt insofern gut zu den E. K.-Messungen, als auch da die Membran aus Pergamentpapier wenig Einfluss auf die Diffusions-E.K. ausübte (S. 392 u. 393). Die Färbung in Wasser hält hier in Übereinstimmung mit der Theorie die Mitte zwischen der Anfärbung unter der Mitwirkung von Kationen und Anionen.

3. Versuche mit Kollodium.

Die Versuche mit Säurefarbstoffen verliefen vollkommen regellos, wie etwa folgende Beispiele zeigen:

	Cyanol	Brillantcrocein
Wasser	21	13
H_2SO_4	17	40
$Ce(NO_3)_3$	75	90
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	—	27
Na-Zitrat	30	58
$NaOH$	3	20

Basische Farbstoffe wurden ausserordentlich stark aufgenommen, so dass das Endgleichgewicht nicht zu messen war. Die Geschwindigkeit der Aufnahme erfolgte ohne erkennbare Gesetzmässigkeit.

Es sei daran erinnert, dass eine Kollodiummembran keinen Einfluss auf die Diffusions-E.K. von HCl oder $Ce(NO_3)_3$ ausübte (vgl. S. 392 u. 393).

II. Osmose unter dem Einfluss kapillarelektrischer Aufladung der Membran.

Die vorstehend geschilderten Versuche sind als Vorversuche aufzufassen, insofern als, wenigstens vom Standpunkt des Physiologen, das Hauptinteresse an den Folgen der kapillarelektrischen Aufladung der Membranen an die Nachweisbarkeit eines Einflusses auf Diffusion und Osmose geknüpft ist. Dass ein solcher Einfluss auf die Osmose in der Tat besteht, geht wohl hinlänglich schon aus den Versuchen von Graham und Bartell hervor. Aber die typischen kapillaraktiven Elektrolyte sind in Bartells Versuchen nicht verwendet, und in Grahams (S. 391) zitierten Experimenten zum Nachweis der „negativen Osmose" handelt es sich um die Wirkung von Säuren und Laugen auf tierische Membranen, die sich unter der Einwirkung so starker Agentien, wie Säuren und Laugen es sind, allmählich verändern. Aus diesen Gründen haben wir ergänzende Versuche angestellt. Als positiv und negativ aufladende Ionen verwendeten wir vorwiegend Ce^{+++} und $Fe(CN)_6^{\equiv}$, als Membran mit Alkohol ausgekochte Schweinsblase. Im Gegensatz zu den Versuchen von Graham, Girard (S. 390 u. 391) und Bartell wurde das osmotisch wirksame Konzentrationsgefälle nicht mit dem aktiven Elektrolyten hergestellt, vielmehr wurde dieser beiderseits von der Membran in gleicher Konzentration gehalten und dazu noch auf der einen Seite der osmotisch wirkende und diffundierende Elektrolyt zugesetzt; dieser musste aber so gewählt sein, dass er weder mit Ce^{+++} noch mit $Fe(CN)_6^{\equiv}$ reagierte. In manchen Versuchen wurde auch auf die andere Seite der Membran, ähnlich wie in den Versuchen von Girard, Traubenzucker bis zur Isotonie mit dem diffundierenden Elektrolyten gebracht.

Die Versuche konnten entweder so ausgeführt werden, dass ein und dieselbe Membran benutzt und nacheinander mit den verschiedenen aktiven Elektrolyten behandelt und zur Diffusion der verschiedenen Salze verwendet wurde, oder so, dass mehrere Membranen zugleich mit verschiedener Beschickung verglichen wurden. Beide Verfahren haben wegen der Veränderlichkeit und Verschiedenheit der Membranen ihre Nachteile. Wir wählten den zweiten Weg. Die Versuche erstreckten sich über einen Zeitraum von 12—48 Stunden, innerhalb dessen die Steighöhen an den Osmometern oft abgelesen, und das Maximum bzw. Minimum des Druckes abgewartet wurde.

Die osmotisch wirksamen Salze waren in $\frac{m}{10}$ Konzentration vorhanden, die aktiv ladenden Elektrolyte hatten die Konzentration: $\frac{m}{500}$ $Ce(NO_3)_3$,

$\frac{m}{500}\, Co(NH_3)_6Cl_3$, $\frac{m}{120}\, H_2SO_4$, $\frac{m}{50} - \frac{m}{100}\, K_4Fe(CN)_6$ oder $Na_3Fe(CN)_6$, $\frac{m}{200}\, NaOH$.

In der folgenden Übersicht über die Ergebnisse sind die Steighöhen nicht in absoluten Werten sondern nur relativ angegeben. In der ersten Kolonne steht das osmotisch wirksame Salz, in der zweiten Kolonne sein Diffusionspotential derart, dass z. B. — + bedeutet, dass bei Diffusion in Richtung von links nach rechts auf der rechten Seite positive Ladung auftreten würde. In der dritten Kolonne ist angegeben, ob die Osmose gegen Wasser oder gegen isotonische Traubenzuckerlösung

Salz	Richtung des Diffusionspotentials (bei Diffusion nach rechts)	Diffusion gegen	Osmot. Steighöhen bei Aufladung durch $Fe(CN)_6$ und OH oder Ce, H und $Co(NH_3)_6$ oder ohne Aufladung	Reihenfolge d. Steighöhen bei Plus-, Null- oder Minusladung der Membran
$K.CH_3COO$	— +	Traubenzucker	$Fe(CN)_6 > H_2O > Ce$	— 0 +
		"	" > " > "	— 0 +
		Wasser	" > " > " > H_2O	— + 0
$Na.CH_3COO$	fast 0	"	" > " > "	— 0 +
		Traubenzucker	" > " > "	— 0 +
$K.CCl_3COO$	— +	"	" > " > "	— 0 +
NH_4Fl	— +	Wasser	" > " > $Co(NH_3)_6$	— 0 +
		Traubenzucker	" > " > "	— 0 +
Na_2SO_4	+ —	Wasser	" > Ce > H_2O	— + 0
		Traubenzucker	" > " > "	— + 0
K_2SO_4	fast 0	Wasser	" > " > "	— 0 +
		Traubenzucker	" > " > "	— 0 +
Li_2SO_4	+ —	Wasser	" > " > "	— + 0
		"	" > " > "	— 0 +
Na-Tartrat		"	" > "	— 0
		"	" > "	— 0
Na-Zitrat		"	" > " > "	— 0 +
$LiCl$	+ —	Traubenzucker	$H_2SO_4 > Fe(CN)_6 > H_2O$	+ — 0
		"	$Ce > NaOH >$ "	+ — 0
		Wasser	" > $Fe(CN)_6$ > "	+ — 0
		"	" > " > "	+ — 0
$NaCl$	+ —	"	$H_2SO_4 > H_2O > NaOH$	+ 0 —
		"	$Ce > Fe(CN)_6 >$ "	+ — 0
		"	" > " > "	+ — 0
$NaBr$	+ —	"	" > " > "	+ — 0
$NaNO_3$	+ —	"	" > " > "	+ — 0
$MgCl_2$	+ —	"	" > " > "	+ 0 —
		"	" > " > "	+ 0 —
$BaCl_2$	+ —	"	" > " > "	+ 0 —
KJ	fast 0	"	" > " > "	+ — 0
$MnCl_2$		"	" > "	+ 0

stattfand. Die vierte Kolonne gibt die Reihenfolge der osmotischen Steighöhen, je nachdem die Membran durch ein Anion negativ, durch ein Kation positiv oder nicht aufgeladen war. Die fünfte Kolonne endlich wiederholt die Angaben der vierten in allgemeiner Form, indem statt der Anionen Minuszeichen, statt der Kationen Pluszeichen gesetzt wurden, während der Mangel einer Membranladung durch 0 ausgedrückt wurde.

Um auch eine Vorstellung von den absoluten Grössen der Ausschläge zu geben, sind in der folgenden Tabelle einige Angaben über die Steighöhen (in Millimetern) zusammengefasst:

Salz	Diffusion gegen:	$Fe(CN)_6$	H_2O	Ce	H_2O
$NaCH_3COO$	Wasser	113	92	35	
	Traubenzucker	— 2	— 10	— 20	
Na_2SO_4	Wasser	252		42	— 20
K_2SO_4	„	207	45	35	
	Traubenzucker	— 6	— 32	— 34	
		Ce	H_2O	$Fe(CN)_6$	H_2O
$LiCl$	Wasser	425		68	— 32
	„	123		43	0
$NaCl$	„	120		50	38
KJ	„	248		150	— 55
$MgCl_2$	„	548	132	— 55	
$BaCl_2$	„	710	— 10	— 27	
		H_2SO_4	H_2O	$NaOH$	
$NaCl$	„	345	82	— 65	

Die Osmoseversuche lehren also, dass die osmotische Steighöhe sehr stark davon beeinflusst wird, ob die im Diffusionsgefälle gelegene Membran durch einen beidseitig in der gleichen Konzentration zugesetzten kapillaraktiven Elektrolyten aufgeladen ist oder nicht, und aus der Übersicht ist auch eine gewisse Gesetzmässigkeit abzulesen: Zitrat, Tartrat, Sulfat, Trichloracetat, Acetat und Fluorid von *Li*, *Na*, *K* oder NH_4 rufen stärkere positive Osmose hervor, wenn die Membran negativ, als wenn sie positiv geladen ist; Chloride, Nitrate, Bromide und Jodide, besonders zusammen mit *Mg*, *Mn* oder *Ba* rufen umgekehrt die stärkere positive Osmose hervor, wenn die Membran positiv, als wenn sie negativ aufgeladen ist. Besonders die Anionen scheiden sich also in zwei Gruppen, der einen gehören die mehrwertigen Anionen, der anderen die Halogene an; speziell ist die Anordnung die gleiche, der wir als besonderer Form der

lyotropen Reihe bei den Quellungsvorgängen begegnen. Die lyotrope Anionreihe lautet etwa: Zitrat, Tartrat, Sulfat, Acetat, Chlorid, Nitrat, Bromid, Jodid, und diese Reihe ist an der Stelle zwischen Acetat und Chlorid als in zwei Teile zerschnitten zu denken, wenn wir den Einfluss auf die Quellung von hydrophilen Kolloiden vergegenwärtigen wollen; denn durch Zitrat, Tartrat, Sulfat und Acetat wird z. B. die Quellung von Gelatinegallerte herabgesetzt, wird ihr Schmelzpunkt erhöht, wird die zur Kleisterbildung führende „Lösungsquellung" der Stärke bei Temperaturerhöhung herabgesetzt, während Chlorid, Bromid, Jodid und Nitrat das Gegenteil davon bewirken (Hofmeister, Pauli und Samec). Gesetzmässig scheint auch zu sein, dass die mehrwertigen Kationen in unseren Osmoseversuchen der einen Salzgruppe angehören, während die mehrwertigen Anionen sich bei der anderen Gruppe beteiligen. Und endlich erscheint charakteristisch, dass bei der einen Gruppe von Salzen die Osmose ohne Membranaufladung meistens die Mitte hält zwischen der Osmose bei negativer und bei positiver Ladung, während bei der zweiten Gruppe die Osmose ohne Ladung der Osmose bei negativer Ladung und noch mehr der Osmose bei positiver Ladung meistens nachsteht. Keine Beziehung besteht zur Richtung der Diffusions-E. K. der diffundierenden Salze.

Vergleichen wir unsere Ergebnisse mit denen von Girard und von Bartell. Girards Angaben können wir nicht bestätigen; denn nach seiner auf S. 390 wiedergegebenen Tabelle ist für die Richtung der Osmose massgebend, 1. der Sinn der Ladung der Membran, und 2. die Richtung des Diffusionspotentials; auf letztere kommt es nach unseren Versuchen aber nicht an. Auch Bartell schreibt der relativen Wanderungsgeschwindigkeit der diffundierenden Ionen eine wichtige Rolle zu. Mit dessen Angaben befinden wir uns aber insofern in Übereinstimmung, als wir auch aus seinen Versuchen die Wirksamkeit der lyotropen Reihe herauslesen konnten (vgl. S. 391).

Eine Theorie der Erscheinungen zu versuchen, wäre verfrüht. Man kann wohl annehmen, dass neben der gewöhnlichen Osmose Elektroosmose statthat, und dass Richtung und Grösse der Osmose von der mechanischen Adsorbierbarkeit der diffundierenden Ionen, von ihrer Wertigkeit, von ihrer elektrischen Adsorption unter dem Einfluss der Ladungen der Membranen und von ihrer Hydratation abhängt. Die Zweiteilung der Anionen in die beiden von den Quellungsvorgängen her geläufigen Gruppen lässt vermuten, dass auch die Quellung eine Rolle spielt, wie denn auch schon von Flusin[1]) in Versuchen über negative Osmose von Essig-

[1]) Ann. Chim. Phys. [8] **13**, 480 (1908).

säure- und Weinsäurelösungen durch Schweinsblase in Wasser gezeigt wurde, dass ein Zusammenhang mit der Imbibitionsfähigkeit der Membran vorhanden ist. Ist die Quellung in unseren Versuchen ein wirksames Moment, dann wird die Zweiteilung bei entsprechenden Versuchen mit nicht quellbaren Membranen, z. B. Porzellandiaphragmen, nicht in Erscheinung treten. Unwesentlich für die relative Richtung der Osmose ist, ob der osmotische Druck der Lösung des diffundierenden Salzes mehr oder weniger durch einen Nichtleiter wie Traubenzucker auf der Gegenseite der Membran annulliert wird.

So sehr also noch weitere Versuche zur Aufklärung der bisher beobachteten Erscheinungen erforderlich sind, so bleibt doch schon das — besonders für die Physiologie bedeutungsvolle — gesicherte Ergebnis bestehen, dass Grösse und vor allem auch Richtung der Osmose durch kapillarelektrische Ladung der Membran zu beeinflussen sind.

III. Diffusion unter dem Einfluss kapillarelektrisch aufgeladener Membranen.

Girard hat, wie früher (S. 389) erwähnt wurde, die auffallende Mitteilung gemacht, dass, wenn eine $MgCl_2$-Lösung durch eine Gelatinemembran von reinem Wasser getrennt ist, ein kleiner Zusatz von Säure zu der Lösung genüge, um die Diffusionsgeschwindigkeit des $MgCl_2$ stark zu verlangsamen, und dass umgekehrt ein kleiner Zusatz von Lauge zu einer $NaCl$-Lösung die Diffusibilität des $NaCl$ stark steigere. Auch eine Erklärung für dieses Verhalten hat Girard angegeben: durch den Säure- wie durch den Laugenzusatz wird die Membran polarisiert, die Richtung der Polarisation, d. h. des Membranpotentials ist in Gegenwart von Säure derjenigen bei Laugenzusatz entgegengesetzt; je nachdem dann das Diffusionspotential des Salzes entsprechend der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen die eine oder andere Richtung hat, wird die Diffusion begünstigt oder gehemmt. Gegen die Theorie wurden schon Einwendungen gemacht, auch die Beobachtungen können wir nicht bestätigen.

Unsere meisten Versuche wurden mit Membranen aus chromierter Gelatine, eine Anzahl auch mit Membranen aus Schweinsblase, Kollodium und Pergamentpapier gemacht. Der Durchmesser der Membran betrug ca. 15 mm, das Verhältnis von „Innen-“ zu „Aussenflüssigkeit“ 1:10.

Diffusionsversuche bergen bekanntlich eine grosse Zahl von Schwierigkeiten. In unserem Fall bestanden sie zuvörderst in der Ungleichartigkeit der Membranen, die einen Vergleich von Membran zu Mem-

bran von vornherein ausschloss, und in der Veränderlichkeit jeder einzelnen Membran, die sich oft störend bemerkbar machte, als wir daran gingen, ein und dieselbe Membran mehrmals nacheinander zu benutzen, indem versucht wurde, die Elektrolyte, namentlich die aktiven Elektrolyte des vorangegangenen Versuchs auszuwaschen. Immerhin waren wir bei unseren vergleichenden Versuchen darauf angewiesen, diese Unvollkommenheiten mit in den Kauf zu nehmen, und uns durch Kontrollversuche möglichst davon unabhängig zu machen. Die zweite Schwierigkeit ist die ungleichmässige Verteilung des diffundierten Elektrolyten auf die „Aussenflüssigkeit"; sie wurde dadurch zu umgehen versucht, dass während des ganzen Versuchs eine langsame Schüttelung unterhalten wurde. Die Versuchsdauern waren sehr verschieden; bei längerer Dauer wurde der Gehalt der Aussenlösung an diffundiertem Elektrolyten titrimetrisch, bei kurzer Versuchsdauer nephelometrisch mit einem nach Kober[1]) in ein Nephelometer umgewandelten Krüssschen Kolorimeter bestimmt.

1. Die Diffusion von Magnesiumchlorid unter dem Einfluss kapillarelektrischer Aufladung der Membran.

Wir knüpften zunächst an die Angabe von Girard an, der einen Versuch mit $MgCl_2$ und einen mit $NaCl$ mitgeteilt hat. Die $MgCl_2$-Anfangskonzentration war wie bei Girard 1-normal; wir liessen das $MgCl_2$ sowohl von innen nach aussen wie von aussen nach innen diffundieren. Zur positiven Ladung der Membran wurde $\frac{m}{600}$ HCl, $\frac{m}{120}$ H_2SO_4, $\frac{m}{500}$ $La(NO_3)_3$ und $\frac{m}{1000}$ $CeCl_3$, zur negativen Ladung $\frac{m}{600}$ $NaOH$, $\frac{m}{100}$ $Ba(OH)_2$, $\frac{m}{200}$ Na_2CO_3, $\frac{m}{100}$ $Na_4Fe(CN)_6$, $\frac{m}{100}$ Natriumzitrat, $\frac{m}{100}$ Natriumsalicylat und $\frac{m}{100}$ Natriumsulfosalicylat verwendet. Diese aktiven Elektrolyte liessen wir teils, wie Girard es machte, von der einen Seite der Membran her, auf der sich auch das diffundierende Salz befand, wirken; aber im Effekt kam es auf dasselbe heraus und war für die Übersichtlichkeit der Diffusion das Einfachere, wenn wir den aktiven Elektrolyten von vornherein beiderseits von der Membran in der gleichen Konzentration zusetzten, gerade so wie in unseren Osmoseversuchen (Abschnitt II).

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1585 (1913); Journ. of Biol. Chem. **13**, 485 (1913).

Die folgenden Tabellen enthalten die Angaben über unsere sämtlichen Versuche.

a) Diffusionen von längerer Dauer; Membran Chromat-Gelatine.

Diffundierte Mengen $MgCl_2$.

1 Diffusion gegen Wasser in g	2 Diffusion in Gegenwart von ladendem Elektrolyt in g	3 Diffusion geg. Wasser (Reversibilitätsprüfung) in g	4 Verhältnis der in 1 und 2 diffundierten Mengen in %	5 Versuchsdauer in Stunden	6 Bemerkungen
Ladender Elektrolyt $\frac{n}{600}$ HCl auf beiden Seiten.					
0·372	0·336	—	73·3 : 66·1	15	von innen
0·378	0·348	—	74·5 : 68·5	15	nach aussen
0·077	0·074	—	1·52 : 1·46	15	von aussen
0·089	0·070	—	1·78 : 1·38	15	nach innen
Ladender Elektrolyt $\frac{n}{120}$ H_2SO_4 auf der Salzseite.					
0·348	0·317	—	68·5 : 62·5	15	
0·366	0·329	—	72·1 : 64·9	15	
0·372	0·359	—	77·0 : 73·3	15	
0·350	0·329	—	74·5 : 68·2	15	von innen
0·329	0·272	0·329	65·5 : 53·9	6	nach aussen
0·299	0·250	0·299	59·4 : 47·7	6	
0·305	0·281	—	61·0 : 56·1	5½	
0·329	0·302	—	65·8 : 60·4	5½	
0·084	0·087	—	1·66 : 1·72	15	
0·090	0·087	—	1·76 : 1·72	15	
0·081	0·081	—	1·68 : 1·68	15	
0·083	0·078	—	1·72 : 1·62	15	von aussen
0·050	0·044	0·047	0·99 : 0·87	6	nach innen
0·055	0·052	0·057	1·11 : 1·03	6	
0·050	0·048	—	0·99 : 0·96	5½	
0·046	0·049	—	*0·92 : 0·98*	5½	
Ladender Elektrolyt $\frac{n}{120}$ H_2SO_4 auf beiden Seiten.					
0·339	0·305	—	67·7 : 61·0	5½	von innen
0·336	0·311	—	67·1 : 62·2	5½	nach aussen
0·046	0·048	—	*0·92 : 0·96*	5½	von aussen
0·052	0·049	—	1·04 : 0·98	5½	nach innen
Ladender Elektrolyt $\frac{n}{600}$ $NaOH$ auf der Salzseite					
0·415	0·384	—	87·9 : 79·6	15	
0·366	0·356	—	75·6 : 74·5	15	von innen
0·311	0·317	0·314	*62·2 : 63·4*	6	nach aussen
0·329	0·332	0·341	*65·8 : 66·5*	6	

1 Diffusion gegen Wasser in g	2 Diffusion in Gegenwart von ladendem Elektrolyt in g	3 Diffusion geg. Wasser (Reversibilitätsprüfung) in g	4 Verhältnis der in 1 und 2 diffundierten Mengen in %	5 Versuchsdauer in Stunden	6 Bemerkungen
0·090	0·082	—	1·85 : 1·71	15	von aussen nach innen
0·087	0·090	—	*1·81 : 1·85*	15	
0·048	0·046	0·049	0·96 : 0·91	6	
0·053	0·050	0·053	1·06 : 1·00	6	
Ladender Elektrolyt $\frac{n}{600}$ $Na(OH)$ auf beiden Seiten.					
0·366	0·317	—	72·1 : 62·5	15	von innen nach aussen
0·381	0·354	—	75·1 : 69·6	15	
0·159	0·186	—	*31·2 : 36·6*	$2^1/_2$	unter Schütteln
0·162	0·142	—	31·8 : 28·0	$2^1/_2$	unter Schütteln
0·086	0·081	—	1·68 : 1·60	15	von aussen nach innen
0·080	0·079	—	1·58 : 1·50	15	
0·028	0·042	—	*0·50 : 0·80*	$2^1/_2$	unter Schütteln
Ladender Elektrolyt $\frac{n}{500}$ $La(NO_3)_3$ auf der Salzseite.					
0·285	0·285	—	56·9 : 56·9	6	von innen nach aussen
0·320	0·320	—	64·0 : 64·0	6	
0·308	0·308	—	61·4 : 61·0	$5^1/_2$	
0·085	0·086	—	1·71 : 1·73	15	von aussen nach innen
0·010	0·010	—	2·00 : 2·00	15	
0·077	0·059	—	1·54 : 1·18	6	
0·078	0·063	—	1·56 : 1·25	6	
0·073	0·083	—	*1·58 : 1·67*	$5^1/_2$	
Ladender Elektrolyt $\frac{n}{500}$ $La(NO_3)_3$ auf beiden Seiten.					
0·300	0·271	0·306	57·8 : 52·1	15	von innen nach aussen
0·315	0·274	0·316	60·7 : 52·7	15	
0·334	0·285	0·331	64·3 : 54·9	15	
0·083	0·076	0·084	1·61 : 1·47	15	von aussen nach innen
0·092	0·091	0·116	1·76 : 1·76	15	
0·078	0·763	0·082	1·51 : 1·16	15	
Ladender Elektrolyt $\frac{m}{1000}$ $CeCl_3$ auf beiden Seiten.					
0·306	0·276	0·338	59·0 : 53·1	15	von innen nach aussen
0·316	0·291	0·347	60·9 : 56·0	15	
0·321	0·287	0·355	52·0 : 55·3	15	
0·335	0·289	0·355	64·5 : 55·5	10	
0·310	0·262	0·345	59·8 : 50·6	10	
0·084	0·075	0·090	1·63 : 1·45	15	von aussen nach innen
0·096	0·076	0·097	1·84 : 1·47	15	
0·082	0·074	0·083	1·59 : 1·43	15	

1 Diffusion gegen Wasser in g	2 Diffusion in Gegenwart von ladendem Elektrolyt in g	3 Diffusion geg. Wasser (Reversibilitätsprüfung) in g	4 Verhältnis der in 1 und 2 diffundierten Mengen in %	5 Versuchsdauer in Stunden	6 Bemerkungen
		Ladender Elektrolyt $\frac{m}{160}$ $Ba(OH)_2$ auf beiden Seiten.			
0·391	0·381	—	75·7 : 73·7	16	von innen nach aussen (sämtliche *Ba*-Versuche wurden unter Luftabschluss ausgeführt)
0·379	0·366	—	73·2 : 70·8	16	
0·391	0·381	—	75·7 : 73·7	16	
0·391	0·361	—	73·2 : 68·8	16	
0·379	0·359	—	73·2 : 68·8	16	
0·391	0·340	—	75·7 : 65·9	16	
0·234	0·251	—	*45·1 : 48·4*	16	
0·254	0·203	—	49·0 : 39·2	16	
0·127	0·125	—	2·46 : 2·41	16	von aussen nach innen (sämtliche *Ba*-Versuche wurden unter Luftabschluss ausgeführt)
0·124	0·125	—	2·40 : 2·41	16	
0·127	0·124	—	2·46 : 2·40	16	
0·124	0·122	—	2·40 : 2·36	16	
0·089	0·078	—	1·71 : 1·51	16	
0·083	0·081	—	1·61 : 1·57	16	
		Ladender Elektrolyt $\frac{m}{100}$ Na_4FeCy_6 auf der Salzseite.			
0·343	0·371	—	*68·5 : 74·1*	5½	von innen nach aussen
0·286	0·313	—	*55·8 : 62·4*	5½	
0·058	0·061	—	*1·15 : 1·22*	5½	von aussen nach innen
0·077	0·081	—	*1·54 : 1·62*	5½	
		Ladender Elektrolyt $\frac{m}{100}$ *Na*-Zitrat auf beiden Seiten.			
0·285	0·341	0·347	*55·0 : 65·8*	6½	von innen nach aussen
0·330	0·400	0·366	*63·9 : 77·3*	6½	
0·328	0·386	0·381	*63·4 : 77·7*	6½	
0·216	0·215	—	41·8 : 41·8	6	
0·221	0·215	—	42·8 : 41·5	6	
0·074	0·080	0·085	*1·40 : 1·55*	6½	von aussen nach innen
0·076	0·078	0·085	*1·47 : 1·51*	6½	
0·065	0·064	—	1·26 : 1·24	6	
0·065	0·062	—	1·26 : 1·20	6	
		Ladender Elektrolyt $\frac{m}{100}$ *Na*-Salicylat auf beiden Seiten.			
0·216	0·226	—	*41·8 : 43·7*	6¼	von innen nach aussen
0·221	0·203	—	42·8 : 39·3	6¼	
0·065	0·065	—	1·26 : 1·26	6¼	von aussen nach innen
0·065	0·067	—	*1·26 : 1·29*	6¼	

1 Diffusion gegen Wasser in g	2 Diffusion in Gegenwart von ladendem Elektrolyt in g	3 Diffusion geg. Wasser (Reversibilitätsprüfung) in g	4 Verhältnis der in 1 und 2 diffundierten Mengen in %	5 Versuchsdauer in Stunden	6 Bemerkungen
Ladender Elektrolyt $\frac{m}{100}$ *Na*-Sulfosalicylat auf beiden Seiten.					
0·259	0·259	—	50·1 : 50·1	6½	von innen nach aussen
0·381	0·381	—	73·7 : 73·7	6½	
0·285	0·315	—	*55·0 : 60·9*	6½	
0·376	0·402	—	*72·7 : 77·6*	6½	
0·094	0·095	—	*1·81 : 1·83*	6½	von aussen nach innen
0·130	0·124	—	2·52 : 2·40	6½	
0·096	0·010	—	*1·85 : 1·93*	6½	
0·089	0·093	—	*1·71 : 1·79*	6½	

Überblickt man die Tabelle, in welcher durch Kursivschrift die Diffusionsbeschleunigungen durch aktive Elektrolyte vor den Verlangsamungen hervorgehoben sind, so ergibt sich folgendes:

1. Fast durchweg ist der Einfluss des Zusatzes von aktivem Elektrolyten auf die Diffusion des $MgCl_2$ recht geringfügig. Von solchen Unterschieden, wie Girard sie angibt — Herabsetzung der Diffusion auf $^1/_3$—$^1/_4$ durch Säure, Verdoppelung durch Lauge —, haben wir nie etwas bemerkt.

2. Vorwiegend wirkt der Zusatz von kapillaraktivem Elektrolyten etwas verzögernd auf die Diffusion, mag das aktive Ion positive oder negative Ladung führen.

3. HCl, H_2SO_4, $La(NO_3)_3$, $CeCl_3$, $NaOH$ und $Ba(OH)_2$ verursachen fast durchgehend eine kleine Verzögerung; Natriumzitrat, Natriumsalicylat, Natriumsulfosalicylat wirkten gerade so oft ein wenig verzögernd wie ein wenig beschleunigend; nur in den vier Versuchen mit $Na_4Fe(CN)_6$ ergab sich jedesmal eine wenn auch kleine Beschleunigung.

b) Diffusionen von kürzerer Dauer; Membran Chromat-Gelatine.

Um dem Einwand zu entgehen, dass uns infolge zu langer Versuchsdauer eine anfängliche starke Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeiten mit und ohne Anwesenheit von ladendem Elektrolyten entgangen sein könnte, brachen wir in einer weiteren Versuchsreihe die Versuche schon nach $^3/_4$—$1^3/_4$ Stunden ab; die entsprechend kleineren Mengen von diffundiertem $MgCl_2$ bestimmten wir nephelometrisch. In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen Schichtdicken,

die, nephelometrisch betrachtet, gleich erschienen, die kleinere Zahl bedeutet also die grössere Konzentration; als Einheit ist die Schichtdicke 30 gewählt. Die Werte A beziehen sich auf die Diffusion gegen reines Wasser, die Werte B desgleichen, nachdem die Membran drei Stunden lang nach dem vorangegangenen Versuch gewässert war; C bezieht sich auf die Diffusion in Gegenwart des ladenden Elektrolyten, nachdem die Membran 1—2 Stunden in dessen Lösung getränkt worden war, und D auf eine dritte, abschliessende Diffusion gegen reines Wasser. Man sieht, dass die Membranen in dieser Versuchsreihe inkonstanter erscheinen als in der vorigen Reihe; die Schwankungen der Durchlässigkeit müssen bei der Beurteilung der Diffusionsgrösse in Gegenwart des aktiven Elektrolyten mit berücksichtigt werden.

Diffusion von $MgCl_2$.

Ladender Elektrolyt	Versuchsdauer	$A:B$	$B:C$	$C:D$	Bemerkungen
H_2SO_4 $\frac{m}{120}$	45 Min.	30:30	30:30	30:30	von innen
		30:25	30:35	30:25	nach aussen
einseitig		30:24	30:35	30:22	von aussen
		30:30	30:30	30:30	nach innen
H_2SO_4 $\frac{m}{120}$	$1^1/_2$ Std.	30:22	30:27	30:30	von innen
		30:29	30:35	30:26	nach aussen
beiderseitig		30:22	30:35	30:31	von aussen
		30:22	30:35	30:30	nach innen
$Ce(NO_3)_3$ $\frac{m}{500}$	45 Min.	30:30	30:34	30:22	von innen
		30:30	30:33	30:23	nach aussen
beiderseitig		30:19	30:30	30:21	von aussen
		30:22	30:27	30:21	nach innen
Na_2CO_3 $\frac{m}{200}$	45 Min.	30:30	*30:25*	30:30	von innen
		30:25	30:35	30:25	nach aussen
beiderseitig		30:24	30:35	30:22	von aussen
		30:30	30:30	30:30	nach innen
		30:42	*30:32*	30:35	von innen
		30:39	*30:37*	30:40	nach aussen
		30:28	30:29	30:23	von aussen
		30:35	*30:20*	30:23	nach innen

In der Tabelle sind wieder die Diffusionsbeschleunigungen durch den kapillaraktiven Elektrolyten durch Kursivschrift herausgehoben. Danach ergibt sich, dass H_2SO_4 und $Ce(NO_3)_3$ in allen Fällen die Diffusion etwas verzögerten, Na_2CO_3 in vier Fällen beschleunigte und in vier Fällen verzögerte oder wenigstens nicht beschleunigte.

c) Diffusion von längerer Dauer; Membran Schweinsblase.

Die Versuche sind bis auf die Wahl einer anderen Membran so wie die Gelatineversuche mit längerer Versuchsdauer ausgeführt.

Diffundierte Mengen $MgCl_2$.

1 Diffusion gegen Wasser in g	2 Diffusion in Gegenwart von ladendem Elektrolyt in g	3 Diffusion geg. Wasser (Reversibilitätsprüfung) in g	4 Verhältnis der in 1 und 2 diffundierten Mengen in %	5 Versuchsdauer in Stunden	6 Bemerkungen
Ladender Elektrolyt $\frac{m}{600}$ HCl auf beiden Seiten.					
0·214	0·140	—	33·4 : 27·6	15	von innen nach aussen
0·214	0·140	—	33·4 : 27·6	15	
0·081	0·063	—	1·60 : 1·24	15	von aussen nach innen
Ladender Elektrolyt $\frac{n}{120}$ H_2SO_4 auf beiden Seiten.					
0·214	0·152	—	42·0 : 30·0	15	von innen nach aussen
0·189	0·140	—	37·2 : 27·6	15	
0·085	0·063	—	1·68 : 1·27	15	von aussen nach innen
0·086	0·069	—	1·70 : 1·35	15	
Ladender Elektrolyt $\frac{n}{120}$ H_2SO_4 auf der Salzseite.					
0·232	0·171	—	48·0 : 35·5	15	von innen nach aussen
0·207	0·146	—	43·0 : 30·3	15	
0·073	0·054	—	1·51 : 1·12	15	von aussen nach innen
0·079	0·057	—	1·64 : 1·18	15	
Ladender Elektrolyt $\frac{n}{600}$ $Na(OH)$ auf beiden Seiten.					
0·207	0·214	—	*40·8 : 42·0*	15	von innen nach aussen
0·220	0·226	—	*43·2 : 44·4*	15	
0·238	0·238	—	37·2 : 37·2	15	
0·223	0·232	—	*43·8 : 45·6*	15	
0·083	0·091	—	*1·64 : 1·78*	15	von aussen nach innen
0·080	0·085	—	*1·62 : 1·68*	15	
0·077	0·077	—	1·52 : 1·52	15	
0·079	0·078	—	1·56 : 1·54	15	
0·244	0·229	—	50·5 : 47·4	15	von innen nach aussen
0·232	0·207	—	48·0 : 43·0	15	
0·241	0·253	—	*47·4 : 49·8*	15	
0·287	0·290	—	*56·4 : 57·0*	15	
0·093	0·094	—	*1·92 : 1·94*	15	von aussen nach innen
0·081	0·081	—	1·68 : 1·68	15	
0·093	0·095	—	*1·82 : 1·86*	15	
0·078	0·079	—	*1·54 : 1·56*	15	

Das Ergebnis ist, dass HCl und H_2SO_4 die Diffusion verzögerte, $NaOH$ ebenfalls in fünf Fällen verzögerte, sie aber in elf Fällen beschleunigte. Durchweg sind die Effekte wiederum ganz unbedeutende.

2. Die Diffusion von Lithiumchlorid unter dem Einfluss kapillarelektrischer Aufladung der Membran.

Wegen der komplizierten Dissoziationsverhältnisse bei $MgCl_2$ wurde noch die Diffusion eines binären Elektrolyten, Lithiumchlorid, untersucht, aber nur die Diffusion bei kürzerer Versuchsdauer unter Benutzung der nephelometrischen Methode.

Diffusion von $LiCl$.

Ladender Elektrolyt	Versuchsdauer	$A:B$	$B:C$	$C:D$	Bemerkungen
$\frac{n}{120}$ H_2SO_4 auf beiden Seiten	45 Min.	30 : 25	**30 : 32**	30 : 36	von innen nach aussen
	45 „	30 : 30	**30 : 39**	30 : 26	
	45 „	30 : 32	*30 : 25*	30 : 26	von aussen nach innen
	45 „	30 : 31	*30 : 25*	30 : 25	
	45 „	30 : 25	**30 : 29**	30 : 29	
	45 „	30 : 30	30 : 32	30 : 25	
	$1\frac{3}{4}$ Std.	30 : 29	*30 : 23*	30 : 25	von innen nach aussen
	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 28	*30 : 21*	30 : 26	
	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 30	*30 : 20*	30 : 27	
	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 25	*30 : 21*	30 : 35	
	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 25	**30 : 27**	30 : 25	
	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 38	*30 : 25*	30 : 31	von aussen nach innen
	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 40	*30 : 29*	30 : 36	
	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 27	**30 : 30**	30 : 30	
	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 24	*30 : 19*	30 : 25	
	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 28	30 : 28	30 : 31	
$\frac{n}{120}$ H_2SO_4 auf der Salzseite	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 24	**30 : 35**	30 : 25	von innen nach aussen
	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 26	**30 : 30**	30 : 25	
	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 38	*30 : 35*	30 : 37	von aussen nach innen
	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 22	**30 : 27**	30 : 20	
$\frac{m}{500}$ $Ce(NO_3)_3$ auf beiden Seiten	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 33	**30 : 42**	30 : 22	von innen nach aussen
	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 26	**30 : 40**	30 : 23	
	$\frac{3}{4}$ „	30 : 24	**30 : 29**	30 : 25	
	$\frac{3}{4}$ „	30 : 31	30 : 30	30 : 27	
	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 30	30 : 30	30 : 32	von aussen nach innen
	$1\frac{3}{4}$ „	30 : 30	30 : 30	30 : 32	
	$\frac{3}{4}$ „	30 : 25	*30 : 22*	30 : 24	
	$\frac{3}{4}$ „	30 : 26	**30 : 28**	30 : 20	

Ladender Elektrolyt	Versuchsdauer	$A:B$	$B:C$	$C:D$	Bemerkungen
$\frac{n}{200}$ $Na(OH)$ auf beiden Seiten	1¾ Std.	30 : 28	**30 : 33**	30 : 35	von innen nach aussen
	1¾ „	30 : 32	*30 : 25*	30 : 30	
	¾ „	30 : 27	30 : 25	30 : 29	
	¾ „	30 : 26	30 : 28	30 : 30	
	1¾ „	30 : 27	**30 : 32**	30 : 23	von aussen nach innen
	1¾ „	30 : 32	30 : 30	30 : 29	
	¾ „	30 : 28	30 : 29	30 : 25	
	¾ „	30 : 27	**30 : 31**	30 : 29	

Die Versuche lassen, wie die Tabelle zeigt, keine Schlussfolgerung zu, bald erscheint die Diffusion ein wenig beschleunigt, bald ein wenig verlangsamt; ein deutlicher Einfluss von seiten der ladenden Elektrolyte ist nicht nachzuweisen.

Wir kommen also zu folgendem Gesamtergebnis: So deutlich und stark die Aufladung der Diffusionsmembran auf die Richtung der Osmose wirkt, wie unsere Versuche in Abschnitt II gelehrt haben, so undeutlich ist ihr Einfluss auf die Grösse der Diffusion von Salzen. Allenfalls kann man feststellen, dass positive Aufladung in den meisten Fällen die Diffusion ein wenig verzögert, es muss aber als durchaus unsicher gelten, dass diese geringfügige Verzögerung direkt von der Ladung abhängig ist. Girards Angaben sind also unrichtig und seine weitgehenden Folgerungen betreffs der Änderungen der Permeabilität bei lebenden Zellen durch äussere und innere Einflüsse unbegründet.

3. Die Diffusion von Farbstoffen unter dem Einfluss kapillarelektrischer Aufladung der Membran.

Die Angabe von Girard, dass der Einfluss der Diffusionsmembran auf die Diffusionsgrösse sich 1. nach der Ladung der Membran und 2. nach der Richtung der Diffusions-E. K. richtet, legte es nahe, Versuche mit Elektrolyten auszuführen, bei denen der Unterschied in der Wanderungsgeschwindigkeit von Kation und Anion besonders gross ist. Mit aus diesem Grunde wurden die Farbstoffe zu Diffusionsversuchen herangezogen; denn die gewöhnlichen Säurefarbstoffe sind als *Na*-Salze von Sulfosäuren Elektrolyte mit hochmolekularem und darum langsamem Anion, die basischen Farbstoffe sind gewöhnlich als Chloride von Basen Elektrolyte mit langsamem Kation. Die Farbstoffe eignen sich ausserdem zu quantitativen Messungen, weil die Analyse auf kolorimetrischem Wege leicht auszuführen ist. Diesen Vorzügen stehen

freilich grosse Nachteile gegenüber: ganz abgesehen von den Verunreinigungen der technischen Farbstoffe und von den oft nicht genau bekannten Dissoziationsverhältnissen sind die grossen Farbstoffionen stark adsorbierbar, und insofern tragen nicht bloss die in den Diffusionsversuchen verwendeten aktiven Elektrolyte, wie H_2SO_4, $Ce(NO_3)_3$ u. a., sondern auch die diffundierenden Farbstoffe selbst zur Aufladung der Membran mit bei; im Abschnitt I haben wir ja gezeigt, dass basische Farbstoffe die Membran positiv, Säurefarbstoffe sie negativ laden. Hinzukommt, dass diese Adsorption der Farbstoffe an die Membransubstanz nicht von einem einfachen Gesetz geregelt ist; in Abschnitt Ia sahen wir, dass keineswegs, wie erwartet, positive Aufladung der Membran immer die Adsorption von Säurefarbstoff im Verhältnis zur Färbung der ungeladenen Membran begünstigt und negative Aufladung sie umgekehrt immer hemmt, und Entsprechendes gilt für die basischen Farbstoffe. Das freilich war für Chromat-Gelatine und Pergamentpapier gültig, dass deren positive und negative Aufladung die Anfärbung mit Säure- und basischem Farbstoff gegensätzlich beeinflusst.

Wenn man sieht, wie eine etwa in $Ce(NO_3)_3$ liegende Membran, welcher von einer Seite her Farbstoff zur Diffusion geboten wird, sich stark mit der Farbe belädt, wenn es ein Säurefarbstoff ist, und nur wenig Farbstoff anzieht, wenn es ein basischer Farbstoff ist, so könnte man noch aus einem anderen als dem von Girard herangezogenen kapillarelektrischen Grunde, eine Begünstigung der Diffusion des Säurefarbstoffs und eine Hemmung der Diffusion der Farbbase erwarten. Man könnte versucht sein, verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten aus dem Prinzip der auswählenden Löslichkeit herzuleiten, wie etwa eine Lipoidmembran je nach der Grösse der Verteilungsquotienten für verschiedene lipoidlösliche Substanzen verschieden durchlässig ist. Aber eine nähere Überlegung zeigt, dass eine Anreicherung durch relative Löslichkeit in der Membran ganz anders wirken muss als eine Anreicherung infolge von Adsorption an den Porenwandungen der Membran. Denn in diesem Falle wird nach Herstellung des Adsorptionsgleichgewichts die Diffusion nach wie vor in dem Lösungsmittel Wasser durch die Poren hindurch vor sich gehen; die Diffusion kann dabei vielleicht durch die veränderten Reibungswiderstände von seiten der Porenwandungen noch besonders beeinflusst sein.

Diese verschiedenen Überlegungen lehren also, dass von Versuchen mit Farbstoffen keineswegs eine einfache Antwort auf die vorliegende Frage erwartet werden kann.

In den von uns ausgeführten Versuchen wurden die Farbstoffe

sehr vorsichtig danach ausgewählt, ob ihre Lösungen durch die zugesetzten aktiven Elektrolyte nicht sichtlich verändert werden; trotzdem sind Fehlerquellen, die solchen Reaktionen zwischen Farbstoff und zur Ladung zugesetztem Elektrolyten entspringen, kaum ganz zu vermeiden.

Vor Beginn der Diffusionsversuche wurden die Membranen bis zum Gleichgewicht mit den Farbstoffen bzw. mit Farbstoff + kapillaraktivem Elektrolyten durchtränkt, die Farbstoffkonzentration war 1:1000. Der kapillaraktive Elektrolyt wurde beiderseits der Membran in gleicher Konzentration zugesetzt. Die Diffusionsrichtung ging in allen Versuchen von innen nach aussen; während der Diffusion wurde leicht geschüttelt.

Sämtliche verwendeten Farbstoffe gehören zu denen mit relativ grosser Diffusionskonstante.

a) Farbstoffdiffusion bei positiver Aufladung der Membran aus Chromat-Gelatine.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst, + bedeutet Beschleunigung der Diffusion durch die Aufladung, — Verzögerung, 0 keinen Einfluss; die Zahl der Zeichen entspricht der Anzahl der Versuche.

Farbstoff	$\frac{m}{120}$ H^+	$\frac{m}{1000}$ La^{+++}	$\frac{m}{500}-\frac{m}{1000}$ Ce^{+++}
Saure Farbstoffe.			
Cyanol (Cassella)	+ + + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + + + +
Wollviolett (Bad. Anilinfabrik)	+ + + + + + + +	+ + + +	
Säurefuchsin (Kahlbaum)	+ + + + + (0) + (0) + (0) + (0)		+ + + + + + + + 0 0 0 0
Rosindulin 2 B bläulich (Kalle)	+ + + (0) +		+ + + +
Orange GG (Merck)	+ + + +		
Pikrinsäure (Kahlbaum)	+ + + +		+ (0) 0 + +
Indigschwefelsaures Na (Kahlbaum)	— — — — — — — — — (0) — (0) — (0) — — — — + (0) + (0) 0 +		
Lichtgrün SF (Grübler)	— — — —	— — — — — — — —	

Farbstoff	$\frac{m}{120}$ $H+$	$\frac{m}{1000}$ $La+++$	$\frac{m}{500}-\frac{m}{1000}$ $Ce+++$
Patentblau V (Höchst)		— — — —	
Rotviolett 5 RS (Bad. Anilinfabrik)	— (0) — — —	— — — — — — — — — —	— — — —
Brillantcrocein (Bayer)	— — — — — —		— — — —
Naphtholgrün B (Merck)			— — — —
Basische Farbstoffe.			
Saffranin (Kahlbaum)	+ + + + + + + + + + +		+ + + + + + + + 0 + + + + + 0 + + + + — — —
Methylgrün (Bayer)			+ + + 0 + +
Methylengrün (Merck)	— — — — — — — —	— — —	— — — —
Methylenblau rectif. (Grübler)	— — — —		— — — —
Toluidinblau (Kahlbaum)	— — —	—	— — — (0)
Methylviolett B extra (Kahlbaum)			— 0 —

Hieraus ist ersichtlich, dass für den begünstigenden oder für den hemmenden Einfluss einer durch H^+, Ce^{+++} oder La^{+++} positiv aufgeladenen Membran auf die Farbstoffdiffusion **nicht** von Bedeutung ist, ob der Farbstoff Basen- oder Säurecharakter hat. Denn sowohl die Diffusion der Säurefarbstoffe Cyanol, Wollviolett, Säurefuchsin, Rosindulin, Orange *GG*, Pikrinsäure, als auch die der basischen Farbstoffe Saffranin und Methylgrün wird durch die Behandlung der Membran mit H^+, Ce^{+++} und La^{+++} beschleunigt, und sowohl die Diffusion der Säurefarbstoffe Lichtgrün, Patentblau *V*, Rotviolett, Brillantcrocein und Naphtholgrün als auch die der basischen Farbstoffe Methylengrün, Methylenblau, Toluidinblau und Methylviolett wird unter dem gleichen Einfluss verlangsamt. Worauf diese Gruppierung zurückzuführen ist, können wir nicht angeben. Wir haben versucht, Aufklärung dadurch zu gewinnen, dass wir erstens prüften, ob sich Farbstoffe, die sich bei

der Diffusion gegensätzlich verhalten, wie z. B. Cyanol und Lichtgrün oder Saffranin und Methylengrün, auch in ihrem Einfluss auf die E. K. einer Konzentrationskette, in deren Konzentrationsgefälle eine Membran liegt, unterscheiden. Aber, wie aus der Tabelle S. 397 zu ersehen ist, ist das nicht der Fall. Ebensowenig ergaben zweitens Anfärbungsversuche wie die auf S. 400 geschilderten ein Verständnis für das Verhalten bei der Diffusion.

b) Farbstoffdiffusion bei negativer Aufladung der Membran aus Chromat-Gelatine.

Über die Resultate unserer zahlreichen Farbstoffversuche bei negativer Aufladung der Membran können wir uns kurz fassen; der Verlauf ist derart regellos, dass es sich nicht verlohnt, die Versuche tabellarisch wiederzugeben. Herauszuheben ist, dass unter dem Einfluss von $NaOH$ (und Na_2CO_3) die Diffusion der Farbstoffe stets verzögert wurde, mochte es sich um Farbbasen wie Methylengrün, Methylenblau, Methylviolett und Saffranin oder um Säurefarbstoffe wie Cyanol, Wollviolett, Rosindulin, Lichtgrün oder Patentblau *V* handeln. Auf der anderen Seite wurde die Diffusion durch Zitrat auffallend oft beschleunigt, so bei den Basen Methylengrün, Methylenblau, Saffranin, Methylgrün und bei den Säurefarbstoffen Cyanol, Wollviolett, Rosindulin, Orange *GG*. Sulfat und Oxalat wirkten unregelmässig. —

Zusammenfassend ist also zu sagen, dass die Farbstoffversuche nicht zur Entscheidung der hier behandelten Fragen verwertet werden können. Das liegt wohl in den komplizierten Versuchsbedingungen begründet, die, wie zu Anfang dieses Abschnittes erwähnt, gerade hier obwalten. Es kann darauf verwiesen werden, dass auch Bethe und Toropoff[1]) in ihren Versuchen über Konzentrationsänderungen von Elektrolyten an Membranen bei Durchleitung eines elektrischen Stromes auf ähnlich grosse Unregelmässigkeiten bei den Farbstoffen stiessen.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich hauptsächlich mit der Nachprüfung von Versuchen von Girard über den Einfluss kapillarelektrischer Ladung einer Membran auf Diffusion und Osmose.

1. Die Aufladung der Membran wird an verschiedenen Membransorten (chromierte Gelatine, Schweinsblase, Pergamentpapier, Kollodium) mit verschiedenen Elektrolyten [HCl, $Ce(NO_3)_3$, $Co(NH_3)_6Cl_3$, $K_4Fe(CN)_6$, Zitrat, SO_4, J, Farbstoffen] durch Messungen an Konzentrationsketten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 597 (1915).

nachgewiesen; eine von Girard gegebene elektroosmotische Erklärung der Änderung der elektromotorischen Kraft durch die Aufladung wird abgelehnt.

2. Die maximalen osmotischen Steighöhen, welche zustande kommen, wenn Neutralsalzlösungen und Wasser durch eine Membran getrennt werden, sind verschieden gross, je nachdem die Membran positiv oder negativ geladen ist. Ob die Steighöhe bei positiver oder negativer Ladung grösser ist, dafür ist die Art des Neutralsalzes entscheidend. Es kommt aber nicht, wie Girard angibt, auf die Richtung des Diffusionspotentials der Salze an. Massgebend sind wahrscheinlich Adsorbierbarkeit und Hydratation der Ionen.

3. Entgegen den Angaben von Girard hat die Aufladung der Membran auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Salzen fast gar keinen Einfluss.

Die Untersuchung wurde im physiologischen Institut der Universität Kiel unter Leitung von Herrn Professor Höber ausgeführt, dem ich an dieser Stelle für seine reiche Anregung meinen ergebensten Dank ausspreche.

Über den Molekularzustand der Essigsäure in siedendem Benzol und im gesättigten Dampf der Lösung.

Von

Ernst Beckmann und Otto Liesche.

(Nach gemeinsamen Versuchen mit Werner Gabel.)

(Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 3. 17.)

Theoretisches.

Über den verschiedenen Dissoziationsgrad der Essigsäuredoppelmoleküle $(C_2H_4O_2)_2 = 120{\cdot}08$ in siedendem Benzol und im gesättigten Dampf der Lösung hat W. Nernst[1]) bereits im Jahre 1891 eine eingehende Untersuchung angestellt. Als Grundlagen für die Berechnung dienten: 1. die bei verschiedenem Gehalt der Lösung ermittelte Siedepunktserhöhung, 2. die Dissoziationsisotherme für das Gleichgewicht $(C_2H_4O_2)_2 \rightleftarrows 2\,C_2H_4O_2$ im Gaszustand; 3. die entsprechende Dissoziationsisotherme für die Lösung. Die Rechnung selbst führte zu dem Dampfdruck p der Essigsäure, ihrem Dissoziationsgrad ξ im Dampf, dem Dissoziationsgrad x in der Lösung, sowie zu einer Bestätigung des Henryschen Gesetzes für die einfachen Moleküle $C_2H_4O_2 = 60{\cdot}04$. Später hat von Zawidzki[2]) den Dampfdruck der Essigsäure in Essigsäure-Benzolmischungen bei 50° aus Dampfdruckmessungen, sowie der analytisch bestimmten Konzentration der Lösung und des Dampfes berechnet.

Die ebullioskopische Bestimmung gelöster, flüchtiger Stoffe[3]) hat uns unter teilweise anderen Voraussetzungen zur Behandlung desselben Problems geführt. Wenn die Molekulargrösse m des gelösten Stoffes in Lösung und Dampf die gleiche ist, so gilt, wie früher gezeigt wurde:

$$\Delta = \frac{K}{m}(g - \gamma). \qquad \text{(I)}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 129 (1891).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 183 (1900).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie: E. Beckmann u. A. Stock, 17, 110 (1895); E. Beckmann, 58, 543 (1907); E. Beckmann u. O. Liesche, 86, 339 (1914).

Hierin bedeuten: K die molekulare Siedepunktserhöhung des Lösungsmittels, bezogen auf 100 Gramm desselben, g Gramm gelöster Substanz, bezogen auf 100 Gramm flüssiges Lösungsmittel, γ Gramm gelöster Substanz im gesättigten Dampf, bezogen auf 100 Gramm Lösungsmitteldampf, $\varDelta$ die beobachtete Siedepunktserhöhung.

Wenn dagegen das Molekulargewicht μ des gelösten Stoffes in Dampfform verschieden von dem Molekulargewicht m in der Lösung ist, so folgt aus den früher gegebenen Ableitungen ohne weiteres[1]):

$$\varDelta = K\left(\frac{g}{m} - \frac{\gamma}{\mu}\right), \tag{IIa}$$

oder, wenn wir die Molzahlen $n = \frac{g}{m}$ und $\nu = \frac{\gamma}{\mu}$ einsetzen:

$$\varDelta = K(n - \nu), \tag{IIb}$$

oder endlich für den teilweisen Zerfall der Doppelmoleküle m_2 in zwei einfache Moleküle m_1 ($m_2 \rightleftarrows 2m_1$) unter Einführung des eingangs erwähnten Dissoziationsgrades x und $\mathfrak{x}$:

$$\varDelta = \frac{K}{m_2}[g(1+x) - \gamma(1+\mathfrak{x})]. \tag{IIc}$$

Wie man sieht, können die Werte für eine Phase (etwa m, n, x für die Lösung) ermittelt werden, sobald die entsprechenden Werte für die andere Phase (also μ, ν, $\mathfrak{x}$ für den gesättigten Dampf) bekannt sind. Es bedarf dazu nur der Feststellung zusammengehöriger Werte von g, γ und $\varDelta$, worüber im experimentellen Teile berichtet werden wird.

Schon Nernst (loc. cit.) hat am Schlusse seiner Betrachtungen auf das vierfache Gleichgewicht hingewiesen, welches besteht:

1. zwischen den einfachen und den Doppelmolekülen im gesättigten Dampf,
2. zwischen den einfachen und den Doppelmolekülen in der Lösung,
3. zwischen den einfachen Molekülen im Dampf und den einfachen Molekülen in der Lösung,
4. zwischen den Doppelmolekülen im Dampf und den Doppelmolekülen in der Lösung.

Zur Formulierung dieses vierfachen Gleichgewichtes benutzen wir die Dampfdrucke p_1 und p_2, sowie die osmotischen Drucke Π_1 und Π_2 der einzelnen Molekülarten und stellen folgende vier Gleichgewichtskonstanten auf:

---

[1]) In noch allgemeinerer Form findet man die Ableitung für den hier vorliegenden Fall bei Max Planck, Thermodynamik, 3. Aufl., § 274 (S. 255).

$$\left.\begin{array}{ll} 1.\quad \varkappa = \frac{p_2}{p_1^2}, & 2.\quad k = \frac{\Pi_2}{\Pi_1^2}, \\ 3.\quad l_1 = \frac{\Pi_1}{p_1}, & 4.\quad l_2 = \frac{\Pi_2}{p_2}, \end{array}\right\} \quad \text{(III)}$$

Aus den Gleichungen (III) folgt:

$$\frac{\varkappa \,.\, l_2}{k \,.\, l_1^2} = 1, \quad \text{(IV)}$$

wodurch das vollständige Gleichgewicht charakterisiert ist, welches auch durch die Skizze (Abb. 1) veranschaulicht wird.

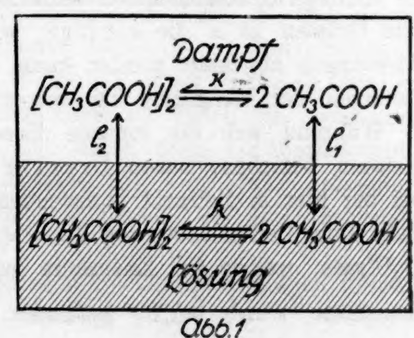


Abb. 1

Nernst verwendete ausser den beiden experimentell bestimmten zusammengehörigen Werten von g und Δ die beiden Gleichgewichtskonstanten $\varkappa$ und k und leitete den Wert für die Gleichgewichtskonstante l_1 ab.

Die Umrechnung der von Nernst herangezogenen, bzw. nach ihm berechneten Werte für die vorstehende Formulierung, wobei die Druckgrössen in Atmosphären angegeben werden sollen, gestaltet sich folgendermassen:

$$1.\quad \varkappa = \frac{p_2}{p_1^2} = \left[\frac{D - 2{\cdot}073}{(4{\cdot}146 - D)^2\, p}\right].\, 2{\cdot}073\,.\,760 = \mathbf{0{\cdot}0201}\,.\,1575 = 31{\cdot}66,$$

$$2.\quad k = \frac{\Pi_2}{\Pi_1^2} = \left[\frac{1 - x}{g x^2}\right] \cdot \frac{v_0 m_1}{2RT} = \mathbf{135{\cdot}7}\,.\,0{\cdot}1271 = 17{\cdot}25,$$

$$3.\quad l_1 = \frac{\Pi_1}{p_1} = \left[\frac{\sqrt{g(1-x)}}{p\,(4{\cdot}146 - D)}\right] \cdot \frac{760}{28{\cdot}96} \sqrt{\frac{m_1 RT}{2 k v_0}} = \mathbf{0{\cdot}0694}\,.\,532 = 36{\cdot}92,$$

$$4.\quad l_2 = \frac{\Pi_2}{p_2} = \frac{l_1^2 k}{\varkappa} = 742{\cdot}7\,.$$

Die von Nernst benutzten Formelausdrücke sind in eckige Klammern gesetzt, die denselben entsprechenden Zahlenwerte sind fett gedruckt.

Die Grösse D stellt die Dampfdichte der Essigsäure, bezogen auf Luft, dar. In den Umrechnungsfaktoren bedeuten: v_0 das Volumen von 100 g reinem Benzol beim Siedepunkt, d. h. nach S. Young[1]) 0·1228 Liter, $R = 0{\cdot}0821$ Literatm., T der Siedepunkt des Benzols in absoluter Zählung ($T = 273 + 80{\cdot}2 = 353{\cdot}2$; $RT = 29{\cdot}00$).

Wenn hingegen nicht nur die beiden Werte g und Δ, sondern die drei zusammengehörigen Werte g, γ und Δ experimentell ermittelt werden, so ist in der erörterten Gleichung $\Delta = K(n - v)$ eine weitere Beziehung gegeben, und zur vollständigen Berechnung braucht nur noch eine der vier Gleichgewichtskonstanten bekannt zu sein.

Von diesen vier Grössen ist $\varkappa$ die einzige, welche unmittelbar aus vorliegenden Messungen abgeleitet werden kann, nämlich aus den Dampfdichtebestimmungen der Essigsäure bei verschiedenen Drucken und Temperaturen. Während sich die meisten dieser Bestimmungen auf höhere Temperaturen beziehen, haben Drucker und Ullmann[2]) auch Messungen bei der hier in Betracht kommenden Siedetemperatur des Benzols angestellt unter Berücksichtigung der adsorbierenden Oberflächenwirkung des Glases, welche bei Essigsäure besonders gross ist. Für die „Komplexkonstante" wurde bei 80° gefunden: $\frac{c_2}{c_1^2} = 600$, worin c_1 und c_2 die Anzahl Mole der beiden Molekülarten m_1 und m_2 in einem Liter des Gases bedeuten. Für unsere Formulierung folgt daraus:

$$\varkappa = \frac{600}{RT} = 20{\cdot}69\ ^{3)}.$$

Diesen Wert $\varkappa = 20{\cdot}69$ wollen wir neben den gefundenen Werten g, γ, Δ unseren Rechnungen zugrunde legen. Hierbei bedienen wir uns der idealen Zustandsgleichung $MPV = gRT$, die wir für den Dampfdruck auf die einzelnen Molekülarten des gesättigten Dampfes, sowie für den osmotischen Druck auf die Molekülarten des gelösten Stoffes

---

[1]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl., S. 152.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 608 (1910).

[3]) Nach dem Nernstschen Wärmetheorem ist:

$$\log \varkappa = -\frac{Q}{4{\cdot}57\,T} + 1{\cdot}75 \log T + 3{\cdot}88 + \log 760\,.$$

Vgl. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie 22, 37 (1916). Für $\varkappa = 20{\cdot}69$ und $T = 353{\cdot}2$ würde $Q = 15979$ (statt $Q = 15000$) folgen. Nach einer von Trautz aufgestellten Gleichung ist:

$$\log \varkappa = -\frac{Q_0}{4{\cdot}573\,T} + 2{\cdot}5 \log T + 1{\cdot}38\,.$$

Vgl. Trautz, Zeitschr. f. anorg. Chemie 95, 80 u. 97 (1916). Diese Gleichung verlangt für $\varkappa = 20{\cdot}69$ und $T = 353{\cdot}2$ $Q_0 = 14694$ (statt $Q_0 = 15232$).

in der verdünnten Lösung anwenden. Es ist dabei zu beachten, dass die Zustandsgleichung nur die Rolle einer Definitionsgleichung für den Molekularzustand (Molekulargewicht, Molzahl, Dissoziationsgrad) unter den bei jeder Konzentration gegebenen Verhältnissen spielt.

Im gesättigten Dampf gilt:

1. für die einfachen Essigsäuremoleküle m_1: $m_1 p_1 V = \gamma \xi RT$,
2. für die Essigsäuredoppelmoleküle m_2: $m_2 p_2 V = \gamma (1 - \xi) RT$,
3. für die Benzolmoleküle M: $M.P.V = 100 RT$.

V ist das auf 100 g Benzol bezogene Dampfvolumen, P der Dampfdruck des Benzols $(p_1 + p_2 = 1 - P)$. M, das Molekulargewicht des gesättigten Benzoldampfes, setzen wir in Übereinstimmung mit den Berechnungen von S. Young[1]) $M = 79{\cdot}45$, da der theoretische Wert 78·02 zu klein zu sein scheint[2]). Auch die Messungen von Drucker und Ullmann (loc. cit.) lassen trotz der Berücksichtigung der Oberflächenwirkung des Glases auf eine etwas grössere Dichte des gesättigten Benzoldampfes schliessen, als dem theoretischen Werte entspricht.

Die drei angegebenen Zustandsgleichungen führen zu:

$$p_1 (100 m_1 + \gamma M) + p_2 (100 m_2 + \gamma M) = \gamma M.$$

Andererseits ist: $p_2 = \varkappa p_1^2$.

Wenn nun $A = 100 m_1 + \gamma M$, $B = 100 m_2 + \gamma M$, $C = \gamma M$ gesetzt wird, folgt:

$$p_1 = \frac{\sqrt{A^2 + 4\varkappa BC} - A}{2\varkappa B}.$$

Nach Berechnung der Druckwerte: $p_1, p_2, p = p_1 + p_2, P = 1 - p$ erhält man:

$$v = \frac{100\,p}{M.P}; \quad \mu = \frac{\gamma}{v}; \quad 1 + \xi = \frac{m_2}{\mu}.$$

Hiermit sind alle für den Gaszustand in Betracht kommenden Werte abgeleitet.

Nunmehr gehen wir mit Hilfe der ebullioskopischen Gleichung $\Delta = K(n - v)$ auf die Lösung über und finden:

$$n = v + \frac{\Delta}{K}; \quad m = \frac{g}{n}; \quad 1 + x = \frac{m_2}{m};$$

$$\Pi_1 = \frac{g\,x\,RT}{m_1 v}; \quad \Pi_2 = \frac{g(1-x)RT}{m_2 v}; \quad \Pi = \Pi_1 + \Pi_2.$$

[1]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl., S. 152.

[2]) Vgl. Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl., S. 61.

In den Gleichungen bedeutet v das Volumen der Lösung. Eine Änderung desselben mit der Konzentration ist von Nernst nicht in Rechnung gestellt worden, wie aus der gegebenen Übersicht hervorgeht. Jedenfalls wird der geringe dadurch bedingte Fehler noch kleiner, wenn wir für jede Konzentration das Volumen v additiv aus den Volumina der Komponenten berechnen; dann gilt nach S. Young[1]) für die Lösung von g Gramm Essigsäure in 100 g Benzol:

$$v = (0{\cdot}1228 + 0{\cdot}001\,017\,g) \text{ Liter.}$$

Da nun auch alle für die Lösung in Betracht kommenden Werte abgeleitet sind, folgen die drei noch unbekannten Gleichgewichtskonstanten $k = \frac{\Pi_2}{\Pi_1^2}$, $l_1 = \frac{\Pi_1}{p_1}$, $l_2 = \frac{\Pi_2}{p_2}$ ohne weiteres.

Bei Berechnung der experimentellen Werte stellte sich jedoch für kleine Konzentrationen eine grosse Beeinflussung der Resultate durch die Versuchsfehler heraus. Denn da Δ bei kleinen Konzentrationen negativ ist, so wird $n = \nu + \frac{\Delta}{K}$ als Differenz zweier sehr kleiner Grössen berechnet. Bei wachsender Konzentration, also bei wachsendem ν wird $(-\Delta)$ wieder kleiner, bis schliesslich Δ positive Werte annimmt (vgl. den experimentellen Teil und Abb. 3). Deshalb wurde die Rechnung für eine grössere Konzentration ausgeführt, und zwar wurde diejenige gewählt, bei welcher Δ wieder gleich Null, also $n = \nu$ wird. Dies bietet ausserdem den Vorteil, dass die ebullioskopische Konstante K, die nur mit einer Genauigkeit von 1—3 % sicher steht, hierbei nicht in Betracht kommt.

Nachdem mit Hilfe dieser ausgezeichneten Konzentration die Gleichgewichtskonstanten gefunden sind, werden die verschiedenen Konzentrationen nur mit Benutzung der experimentell ermittelten zusammengehörigen Werte g und γ behandelt. Hierfür bietet sich folgender Weg:

Aus den beiden Gleichungen:

$$1.\quad p_1(100\,m_1 + \gamma M) + p_2(100\,m_2 + \gamma M) = \gamma M,$$

$$2.\quad p_2 = \varkappa \,.\, p_1^2$$

lassen sich, wie oben gezeigt, die Grössen p_1, p_2, $p = p_1 + p_2$ und weiterhin μ, ν, ξ für den Gaszustand berechnen.

Ferner ist:

$$3.\quad \Pi_1 = l_1 p_1, \qquad 4.\quad \Pi_2 = l_2 p_2.$$

Nunmehr folgt für die Lösung:

---

[1]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl., S. 154.

$$\Pi = \Pi_1 + \Pi_2;\quad m = \frac{gRT}{\Pi v};\quad n = \frac{g}{m};\quad 1 + x = \frac{m_2}{m}.$$

Die so gewonnenen Resultate gestatten schliesslich eine Kontrolle der durch den Versuch gefundenen Δ-Werte mit Hilfe der ebullioskopischen Gleichung $\Delta = K(n - \nu)$, wobei wir für K den Wert 25·7 einsetzen[1]).

Experimentelles.

Die experimentelle Bestimmung zusammengehöriger Werte von g, γ, Δ haben wir bereits vor längerer Zeit gemeinsam mit Herrn Werner Gabel[2]) ausgeführt.

Besonders wurde auf die Verwendung reiner, wasserfreier Substanzen und auf Ausschluss von Feuchtigkeit während der Bestimmung geachtet. Das reine kristallisierbare Benzol von Merck wurde durch 24 Stunden langes Durchsaugen von Luft, die durch Chlorkalzium und Phosphorpentoxyd getrocknet war, von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit. Zur Herstellung von völlig wasserfreier Essigsäure wurde nach den Vorschriften von de Visser[3]) und Harry C. Jones[4]) verfahren. 1 kg Eisessig „Kahlbaum" (frei von höheren Homologen) wurde, nachdem er bei 12° völlig erstarrt war, 24 Stunden lang bei 15° dem allmählichen Auftauen überlassen und so aufgestellt, dass jeder gebildete Tropfen abfliessen konnte. Der verbleibende feste Rest wurde nach dem Schmelzen nochmals der gleichen Manipulation unterworfen und nunmehr der höchstschmelzende Teil fraktioniert. Zur Verwendung kam dann eine innerhalb 0·1° siedende und bei 16·1° schmelzende Essigsäure.

Zur gleichzeitigen Bestimmung des Essigsäuregehaltes der Lösung und des gesättigten Dampfes wurde der von uns konstruierte Apparat[5]) mit Innenkondensation und Wärmeschutz verwendet, wobei die Heizung des Siedegefässes selbst elektrisch erfolgte. Zu diesem Zwecke war über dem Boden des Siedegefässes ein Glasring angeschmolzen, der mit 50 cm Platindraht von 0·1 mm Durchmesser spiralförmig umwickelt war.

Die Siedepunktsbestimmungen wurden in dem Siedeapparat mit elektrischer Heizung[6]) ausgeführt, der mit Asbestwolle in ein passendes Weinholdgefäss eingedichtet war. Da Benzol zu denjenigen Lösungs-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 555 (1907).
[2]) Über Molekulargrössen, Inaug.-Dissert. Leipzig 1906.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie *R.* **9**, 767 (1892).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 423 (1894).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 551 (1907), Fig. 8.
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 187 (1908).

mitteln gehört, die auch beim elektrischen Sieden noch zu schwacher Überhitzung neigen, wurden gereinigte Granaten als Siedeerleichterer verwendet.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt. Der Essigsäuregehalt in der Lösung und im konzentrierten Dampf wurde mit $^{1}/_{10}$-norm. Kalilauge ermittelt. Für die Siedepunktsbestimmungen kamen 19·05 g Benzol zur Anwendung. In den Tabellen sind aber alle Werte auf 100 g Benzol umgerechnet.

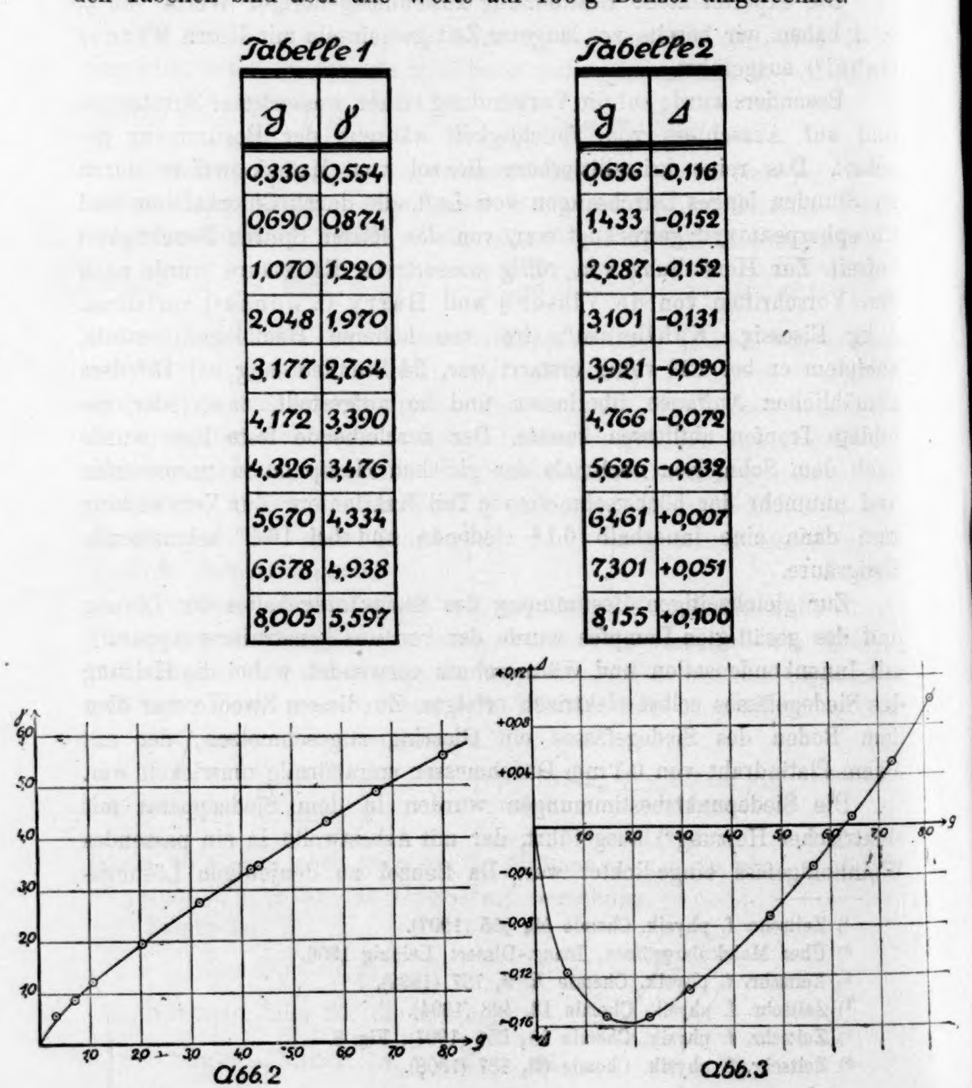


Tabelle 1

g	γ
0,336	0,554
0,690	0,874
1,070	1,220
2,048	1,970
3,177	2,764
4,172	3,390
4,326	3,476
5,670	4,334
6,678	4,938
8,005	5,597

Tabelle 2

g	Δ
0,636	−0,116
1,433	−0,152
2,287	−0,152
3,101	−0,131
3,921	−0,090
4,766	−0,072
5,626	−0,032
6,461	+0,007
7,301	+0,051
8,155	+0,100

Abb. 2 Abb. 3

Die Abb. 2 und 3 zeigen, wie sich die Grössen γ und Δ mit wachsendem g ändern. Während γ gleichfalls dauernd zunimmt, hat Δ zunächst negative Werte und geht über ein Minimum durch den Wert 0 in positive Werte über. Für den Wert $\Delta = 0$ ist nach graphischer und rechnerischer Interpolation $g = 6{\cdot}275$ und $\gamma = 4{\cdot}796$.

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

Wie oben gezeigt, liefert die Berechnung der zusammengehörigen Werte $\Delta = 0$, $g = 6{\cdot}275$, $\gamma = 4{\cdot}796$ unter Benutzung der einen Gleichgewichtskonstanten $\varkappa = 20{\cdot}69$ die drei übrigen Gleichgewichtskonstanten k, l_1, l_2. Im einzelnen wurde gefunden:

$$\left.\begin{array}{lll} p_1 = 0{\cdot}02806, & p_2 = 0{\cdot}01629, & p = 0{\cdot}04435 \\ \mu = 82{\cdot}09, & \nu = 0{\cdot}05842, & \xi = 0{\cdot}463 \end{array}\right\} \text{für den gesättigten Dampf}$$

$$\left.\begin{array}{lll} \Pi_1 = 2{\cdot}7682, & \Pi_2 = 10{\cdot}3454, & \Pi = 13{\cdot}1136 \\ m = 107{\cdot}41, & n = 0{\cdot}05842, & x = 0{\cdot}118 \end{array}\right\} \text{für die Lösung.}$$

Daraus folgt:

$$k = 1{\cdot}350; \quad l_1 = 98{\cdot}64; \quad l_2 = 634{\cdot}9.$$

Dass nunmehr der Ausdruck $\frac{\varkappa \cdot l_2}{k \cdot l_1^2}$ tatsächlich gleich 1·00 ist, darf jedoch nicht als Bestätigung der drei experimentell bestimmten zusammengehörigen Werte g, γ, Δ aufgefasst werden; vielmehr handelt es sich hierbei nur um eine Rechenprobe, wie eine Übersicht über die zur Ableitung benutzten Gleichungen lehrt.

Berechnung der Einzelversuche.

Der Berechnung wurden die experimentell gefundenen, in Tabelle 1 zusammengestellten Werte von g und γ zugrunde gelegt. Die Einzelwerte p_1, p_2, p, μ, ν, ξ für den Gaszustand, sowie Π_1, Π_2, Π, m, n, x für die Lösung wurden unter Benutzung der Konstanten $\varkappa$, l_1, l_2 nach dem oben beschriebenen Schema berechnet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Die drei letzten Spalten der Tabelle 3 geben den Vergleich zwischen $\Delta_{\text{ber.}}$, welches nunmehr aus der Gleichung $\Delta = K(n - \nu)$ ermittelt wurde, und $\Delta_{\text{gef.}}$, welches den in Tabelle 2 gegebenen experimentellen Δ-Werten entspricht, die durch graphische Interpolation auf die g- und γ-Werte der Tabelle 1 bezogen wurden.

Die letzte Spalte gibt an, um wieviel höher der Siedepunkt gegenüber der Berechnung gefunden wurde. Wie man erkennt, stimmen

Tabelle 3

γ	p_1	p_2	p	μ	ν	ξ	g	Π_1	Π_2	Π	m	n	$\varkappa$	Δ ber.	Δ gef.	$\Delta-\Delta$ gef. ber.
0,554	0,0059	0,0007	0,0066	66,5	0,0083	0,805	0,336	0,578	0,451	1,029	76,9	0,0044	0,562	-0,100	-0,080	+0,020
0,874	0,0085	0,0015	0,0100	69,0	0,0127	0,740	0,690	0,836	0,943	1,779	91,1	0,0076	0,319	-0,131	-0,120	+0,011
1,220	0,0110	0,0025	0,0135	71,2	0,0171	0,687	1,070	1,080	1,575	2,655	94,3	0,0113	0,273	-0,149	-0,139	+0,010
1,970	0,0155	0,0050	0,0205	74,7	0,0264	0,609	2,048	1,533	3,173	4,706	101,1	0,0203	0,188	-0,157	-0,156	+0,001
2,764	0,0196	0,0080	0,0276	77,4	0,0357	0,552	3,177	1,936	5,060	6,996	104,5	0,0304	0,149	-0,136	-0,128	+0,008
3,390	0,0225	0,0105	0,0330	79,1	0,0429	0,518	4,172	2,217	6,637	8,854	107,6	0,0388	0,116	-0,105	-0,092	+0,013
3,476	0,0228	0,0108	0,0336	79,3	0,0438	0,514	4,326	2,254	6,858	9,112	108,3	0,0400	0,109	-0,098	-0,085	+0,013
4,334	0,0263	0,0143	0,0406	81,2	0,0534	0,479	5,670	2,597	9,107	11,704	109,3	0,0519	0,099	-0,039	-0,030	+0,009
4,938	0,0288	0,0169	0,0457	81,8	0,0604	0,468	6,678	2,819	10,729	13,548	110,3	0,0605	0,088	+0,003	+0,020	+0,017
5,597	0,0309	0,0197	0,0506	83,5	0,0671	0,439	8,005	3,045	12,521	15,566	113,9	0,0703	0,054	+0,082	+0,093	+0,011

beide Reihen von Δ-Werten in ihrem Verlauf gut überein, wenngleich die absoluten Differenzen die Fehlergrenzen der Siedepunktsbestimmungen im allgemeinen etwas übersteigen.

Schlussfolgerung.

Hiermit ist gezeigt worden, inwieweit die oben gemachten Annahmen, d. h. die vollständige Zurückführung des an sich komplizierten Problems auf die einfache Berechnung der einzelnen Molekülarten unter alleiniger Anwendung der idealen Gesetze der klassischen physikalischen Chemie mit dem experimentellen Befunde übereinstimmen. Damit sind die von Nernst zuerst eingeführten klärenden und vereinfachenden Annahmen nochmals bestätigt. Auch dürfte ein Beitrag für die von Drucker[1]) geltend gemachte Anschauung geliefert sein, wonach in vielen Fällen das Rechnen mit einfachen Molekülen, von denen die Gültigkeit der Grenzgesetze angenommen wird, oder dieselben definitionsmässig benutzt werden, den Vorzug vor formal gleichberechtigten, komplizierteren Annahmen verdient.

Eine zahlenmässige Übereinstimmung mit den von Nernst berechneten Werten war dagegen von vornherein aus folgenden Gründen nicht zu erwarten: Einmal haben wir statt der Gibbsschen Dampfdichteformel für den Gaszustand, die für höhere Temperaturen auch neueren Messungen ziemlich gut entspricht, die davon abweichende, für die vorliegende Temperatur gemessene Komplexkonstante von Drucker und Ullmann benutzt. Andererseits waren wir unabhängig

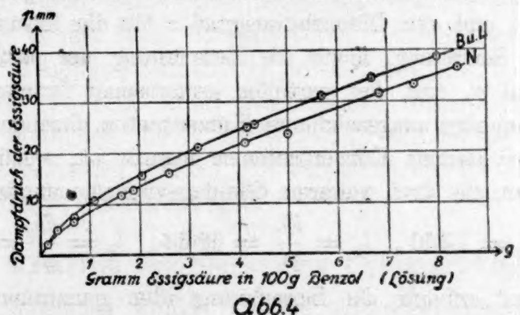


Abb. 4

von einer willkürlichen Annahme über den Dissoziationszustand der Essigsäure in der Lösung, die Nernst mittels Analogieschluss nach dem Verhalten der Benzoesäure gemacht hat. Vielmehr folgt aus unseren Rechnungen ein wesentlich höherer Dissoziationsgrad in der Lösung, als von Nernst angenommen wurde. Trotzdem ergibt sich für den Ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 616 (1909).

samtdampfdruck p der Essigsäure eine in der Grössenordnung ziemlich gute Übereinstimmung, wie die vorstehende Kurvenzeichnung (Abb. 4) zeigt. Hierin sind die Nernstschen Werte (N) mit den unseren (B u. L), beide in mm Hg ausgedrückt, verglichen.

Zusammenfassung.

1. Die ebullioskopische Gleichung $\Delta = K(n - \nu)$ gibt für flüchtige gelöste Stoffe eine direkte Beziehung zwischen der Molzahl n des gelösten Stoffes in der Lösung und der Molzahl ν im gesättigten Dampf der Lösung. Diese Beziehung gilt auch dann, wenn das Molekulargewicht des gelösten Stoffes in Lösung und Dampf verschieden ist.

2. Für verdünnte Lösungen von Essigsäure in Benzol wurden folgende drei zu je einer Konzentration gehörigen Werte experimentell bestimmt:

g = Gramm Essigsäure in der Lösung bezogen auf 100 Gramm Benzol,
γ = „ „ im gesättigten Dampfe, bezogen auf 100 Gramm Benzol,
Δ = Siedepunktserhöhung der Lösung gegenüber dem reinen Benzol.

3. Die Partialdruckisotherme für die Molekülarten $m_1 = C_2H_4O_2$ und $m_2 = (C_2H_4O_2)_2$ im Gaszustand (nach Drucker und Ullmann) $\varkappa = 20{\cdot}69$ gestattet mit Hilfe der genannten experimentellen Werte die Berechnung der Molekulargrösse μ, des Dissoziationsgrades ξ und der Molzahl ν für den Gaszustand. Die ebullioskopische Gleichung $\Delta = K(n - \nu)$ liefert dann die Molzahl n und mithin auch die entsprechende Molekulargrösse m und den Dissoziationsgrad x für die Lösung.

4. Diese Rechnung, sowie die Berechnung der partiellen Dampfdrucke p_1 und p_2 und der partiellen osmotischen Drucke Π_1 und Π_2 wurde für diejenige ausgezeichnete Konzentration durchgeführt, bei der Δ, welches bei kleinen Konzentrationen negativ ist, wieder Null wird. Daraus wurden die drei weiteren Gleichgewichtskonstanten berechnet:

$$k = \frac{\Pi_2}{\Pi_1^2} = 1{\cdot}350\,, \quad l_1 = \frac{\Pi_1}{p_1} = 98{\cdot}64\,, \quad l_2 = \frac{\Pi_2}{p_2} = 634{\cdot}9\,.$$

5. Hierauf erfolgte die Berechnung aller genannten Grössen für die einzelnen Konzentrationen, wobei nur die experimentell bestimmten zusammengehörigen Werte g und γ, sowie die vorher gefundenen Gleichgewichtskonstanten benutzt wurden. Schliesslich wurde $\Delta = K(n - \nu)$ berechnet, mit dem durch den Versuch erhaltenen Wert verglichen und befriedigende Übereinstimmung gefunden.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, den 26. Februar 1917.

Piezochemische Studien. XIV.

Der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in kondensierten Systemen. III.

Von

Ernst Cohen und A. M. Valeton.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 1. 17.)

Einleitung.

In ihrer Arbeit: „Piezochemische Studien X“[1]) wurde von Ernst Cohen und de Boer darauf hingewiesen, dass der Einfluss des Druckes auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers vor längerer Zeit von Stern untersucht wurde. Derselbe arbeitete bei nur zwei verschiedenen Drucken [1 Atm. bzw. 500 Atm. (nominell)], änderte aber die Konzentration der Säure, des Zuckers, sowie die Temperatur in weiten Grenzen und zog eine Anzahl verschiedener Säuren in den Kreis seiner Untersuchung. Da die Sternschen Ergebnisse einerseits sehr überraschend waren, seine (orientierenden) Versuche andererseits aber die Kritik in hohem Maße herausforderten, entschlossen wir uns, dieselben mit den nötigen Kautelen zu wiederholen bzw. auf ein grösseres Druckintervall (1—1500 Atm.) auszudehnen, unter Anwendung der verbesserten Methoden, die in der Arbeit „Piezochemische Studien X“ ausführlich beschrieben wurden. Die nachstehenden Zeilen erörtern den ersten Teil dieser Untersuchungen.

1. Kritik der Sternschen Untersuchung.

1. Die folgenden Punkte wurden unseres Erachtens von Stern nicht genügend beachtet:

a) Der Einfluss der Kompressionswärme. Er schreibt hierüber: „Ein Fehler infolge von Inkonstanz der Temperatur während eines Versuches ist bei der beschriebenen Anordnung nicht zu befürchten. Eines konnte noch Bedenken erregen, nämlich die Temperaturerhöhung und

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 41 (1913).

-erniedrigung durch Kompression und Dilatation. Da die Druckerhöhung im Anfange der Inversion stattfand und eine halbe bis eine ganze Minute in Anspruch nahm, die Erniedrigung aber viel später eintrat, und meist in wenigen Sekunden vollendet war, konnte man befürchten, dass der Einfluss der Kompressionswärme nicht genügend durch den der Dilatationskälte aufgehoben wurde. Es wurden, um über die Grösse dieses Fehlers Aufschluss zu erhalten, zwei Versuche angestellt mit einer *HCl*-Lösung vom Molekulargehalt $m = 0.501$. Bei dem ersten derselben fand die Druckerhöhung auf 500 Atm. 12^h 34 statt, in ca. einer halben Minute, die Druckerniedrigung erfolgte 3^h 50 in ca. 4 Sekunden; beim zweiten Versuch wurde der Druck 1^h 45 erhöht, und zwar in 8 Sekunden, während der Druck um 3^h 3 in 2 Minuten von 500 Atm. auf 1 Atm. herunterging.

Die aus den beiden Versuchen berechneten Zahlen sind für den ersten:

$$k \,.\, 10^5 = 130{\cdot}92 \text{ und } 131{\cdot}17,$$
$$k_p \,.\, 10^5 = 121{\cdot}32 \quad „ \quad 121{\cdot}62,$$
$$\Delta k^{1)} = -7{\cdot}33\,\% \text{ und } -7{\cdot}28\,\%;$$

für den zweiten:

$$k \,.\, 10^5 = 132{\cdot}96\,\% \text{ und } 132{\cdot}90,$$
$$k_p \,.\, 10^5 = 123{\cdot}29 \quad „ \quad 123{\cdot}10,$$
$$\Delta k = -7{\cdot}27\,\% \quad „ \quad -7{\cdot}37\,\%.$$

Eine erhebliche Differenz in den Resultaten beider Versuche ist nicht zu konstatieren.“

Diese Zahlen beweisen unseres Erachtens nur, dass die Geschwindigkeit, mit welcher der hohe Druck erreicht wird, geringen Einfluss hat. Hieraus lässt sich schliessen, dass die Kompressionswärme langsam abfliesst. Der beschriebene Versuch zeigt nur, dass der betreffende Fehler in beiden Fällen derselbe ist. Die Temperaturerhöhung infolge der Kompression wird somit lange Zeit merklich sein; der hierdurch bedingte Fehler in der Reaktionsgeschwindigkeit kann also bedeutend werden. Stern hat hier gerade das Umgekehrte bewiesen von dem, was er zu beweisen beabsichtigte. Bei Versuchen mit langer Reaktionszeit ist der Faktor bedeutungslos; diejenigen Zahlen, die sich auf Versuche beziehen, die nur kurze Zeit dauerten, sind unter Vorbehalt aufzunehmen.

Dass wir hier auf diesen Punkt hinweisen, hat nur prinzipielle

---

[1]) Δk ist die Differenz der beiden Inversionskonstanten in Prozenten von k_1.

Bedeutung, da in den nachstehend beschriebenen Messungen die Reaktionszeit eine sehr lange war.

b) Der Anfangs- bzw. Endwert der Drehung der Zuckerlösungen wurden von Stern nicht experimentell bestimmt, sondern mittels folgender Gleichungen berechnet:

$$\alpha_0 = 0{\cdot}665\, x\, l$$

und

$$\alpha_\infty = (0{\cdot}2933 - 0{\cdot}00336\, t)\, x\, l.$$

Hierin ist x die Anzahl Gramme Zucker in 100 ccm Lösung, l die Länge des Polarisationsrohres in dm und t die Temperatur, bei der die Polarisation stattfand.

Die Anwendung dieser Formeln ist nur dann zulässig, falls die zur Inversion benutzte Säure einen Einfluss auf das spezifische Drehungsvermögen der Saccharose bzw. des Invertzuckers nicht ausübt; dies ist nun, wie sich weiter unten ergeben wird, keineswegs immer der Fall.

c) Der Einfluss des Druckes auf den Dissoziationsgrad der verwendeten Säuren wurde von Stern nicht in Rechnung gezogen.

d) Auch die Konzentrationsänderung der Säure (bzw. der Zuckerlösung) infolge der Kompressibilität wurde nicht beachtet.

e) Die Genauigkeit der Druckmessung hat Stern nicht kontrolliert; ausserdem änderte sich der Druck während eines bestimmten Versuches um etwa 40 Atm. Für die numerischen Ergebnisse von Sterns Untersuchung verweisen wir auf Tabelle 6, 7 und 8 der „Piezochemischen Studien X".

2. Da Stern gefunden hatte, dass bei der Inversion durch Essigsäure und Phosphorsäure (im Gegensatz zu HCl, H_2SO_4, $C_2H_2O_4$) die Geschwindigkeit bei Druckzunahme steigt, und dieses Resultat nur auf einigen wenigen Messungen fusst, denen die oben aufgeführten Fehlerquellen anhaften, haben wir in erster Linie diesen Teil der Sternschen Arbeit einer Revision unterworfen, bzw. dieselbe auf ein grösseres Druckintervall ausgedehnt.

Bevor wir zu den betreffenden Versuchen unter Druck schritten, erschien es uns notwendig, zunächst den unter b) genannten Punkt (bei 1 Atm. Druck) einem näheren Studium zu unterwerfen.

2. Die Materialien.

3. **a) Der Zucker.** Bester Kristallzucker wurde in möglichst wenig destilliertem, lauwarmem Wasser gelöst. Die Lösung filtrierten wir durch Baumwolle und fällten den Zucker durch Zusatz von 96%igem Alkohol.

Nachdem das Kristallpulver scharf abgesaugt war, wuschen wir es mit Äther, der über Natrium destilliert war, und trockneten schliesslich in Vakuo über Schwefelsäure. In dieser Weise stellten wir uns einen Vorrat von etwa 5 Kilo her. Eine Doppelbestimmung ergab, dass der Aschengehalt 0·006 % betrug (5 g Zucker hinterliessen 0·3 mg Asche).

b) Das Wasser. Leitungswasser wurde in einem schwer verzinnten Kessel unter Zusatz von etwas Metaphosphorsäure langsam destilliert. Die mittlere Fraktion, die wir auch für Leitfähigkeitsbestimmungen verwandten, wurde in einer 20 Liter haltenden Glasflasche aufbewahrt. Diese Flasche war während vieler Jahre zu demselben Zweck verwandt worden.

Durch das Wasser leiteten wir während 12 Stunden einen langsamen Strom Luft, die aus dem Freien durch drei mit starker $NaOH$-Lösung gefüllte Gaswaschflaschen durch das Wasser gesaugt wurde. Der Vorratsflasche wurde das Wasser durch einen Glasheber mit Glashahn entnommen, die eintretende Luft wurde über Natronkalk geleitet.

c) Die Saurelösungen. Diese stellten wir uns her durch Auflösen der betreffenden reinen Säuren in dem beschriebenen Leitfähigkeitswasser. Die Normalität wurde durch Titration mit einer sorgfältigst dargestellten Natronlösung ermittelt; dieselbe war auf Bernsteinsäure eingestellt. Unsere HCl-Lösung war $^1/_8$-norm., die Essigsäurelösungen 0·5-, 1·0- bzw. 4·5-norm.; die Phosphorsäurelösungen 0·5- bzw. 4·7-norm. (vgl. die Stärke dieser Lösungen bei Stern, Tabelle 6 und 7, Piezochemische Studien X).

3. Bestimmung der Inversionskonstante bei 1 Atm. Druck.

A. Der Einfluss der Säure auf das Drehungsvermögen von Rohrzuckerlösungen.

4. In der Abhandlung „Piezochemische Studien X" wurde bereits darauf hingewiesen, dass die bekannte Polarisationsmethode auch bei den Untersuchungen, um die es sich hier handelt, am bequemsten zum Ziele führt. Die Berechnung der Inversionsgeschwindigkeit erfolgt dann nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} l \cdot \frac{A}{A - x},$$

in ihrer spezielleren Form:

$$k = \frac{1}{t} l \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha_t + \alpha_\infty}.$$

Hierin ist k die Inversionskonstante, t die Reaktionszeit, α_0 die ursprüng-

liche Rechtsdrehung der untersuchten Zuckerlösung, α_t der Unterschied zwischen der Rechtsdrehung des zur Zeit t noch vorhandenen Rohrzuckers und der Linksdrehung der bereits invertierten Menge; α_∞ die Linksdrehung der völlig invertierten Lösung.

α_0 lässt sich bestimmen, indem man sofort nach dem Mischen der betreffenden Lösungen den Drehungswinkel misst. α_∞ lässt sich ermitteln, indem man nach völliger Inversion polarisiert; aber auch mittels der empirischen Gleichung, die Stern anführt:

$$\alpha_\infty = (0{\cdot}2933 - 0{\cdot}00336\,t)\,z\,l$$

(vgl. S. 435) kann man α_∞ finden.

5. Wie bereits oben (S. 435) betont wurde, erhebt sich nunmehr die Frage, ob α_0, α_t und α_∞ unabhängig sind von der Art und der Konzentration der zur Inversion benutzten Säure. Die Literatur[1]) enthält hierüber nur wenige Aufschlüsse, die ausserdem häufig miteinander in Widerspruch stehen.

Wir entschlossen uns somit, diesen Punkt experimentell zu untersuchen, um zu erfahren, ob bei unseren späteren definitiven Versuchen eine Korrektion nach dieser Richtung anzubringen wäre.

6. Wird Rohrzucker in einer verdünnten wässerigen Säurelösung aufgelöst, so tritt sofort Inversion ein, deren Geschwindigkeit bekanntlich von der Temperatur abhängt. Bei unseren Versuchen war somit dafür zu sorgen, dass die Inversionsgeschwindigkeit möglichst gering, praktisch gleich Null, war. Dies lässt sich erreichen, wenn man in der Nähe von 0° arbeitet. Wir mischten also die betreffenden Zucker-Säurelösungen bei 0° und polarisierten das Gemisch möglichst in der Nähe dieser Temperatur. Zu diesem Zwecke war das Polarisationsrohr von einem Metallmantel umgeben, durch den Eiswasser strömte, das mittels einer elektrisch getriebenen Zentrifugalpumpe aus einem grösseren Behälter durchgepumpt wurde. Der Mantel enthielt ein in $^1/_{10}$ Grade geteiltes Thermometer. Das ganze Röhrensystem war zur Erzielung einer besseren Isolierung von Baumwolle umgeben. Durch schnelles Pumpen liess sich die Temperatur auf 2·2 bis 1·8° halten.

Der Gang der Versuche war nunmehr folgender:

Wir stellten uns 40 %ige Rohrzucker- bzw. Invertzuckerlösungen dar, sowie Lösungen der betreffenden Säuren in verschiedenen Konzentrationen. Sämtliche Lösungen wurden auf 0° abgekühlt. Als x %ige Lösungen werden wir fernerhin stets solche bezeichnen, die x g gelöster Substanz pro 100 ccm enthalten.

[1]) Vgl. E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl., Braunschweig 1904, Bd. 1, S. 922 ff. und 1181 ff.

Gleiche Volumina Säure- und Zuckerlösung wurden bei 0° gemischt. Dies geschah mittels genau geeichter Pipetten. Beim Polarisieren stiessen wir nunmehr auf folgende Schwierigkeit: Da die Temperatur der Lösung im Polarisationsrohr viel tiefer war als die der Umgebung (Zimmertemperatur), bedeckten sich die Glasverschlüsse des Rohres mit Kondensationswasser; infolgedessen war es nicht möglich, eine scharfe Einstellung zu erhalten. Da Abreiben mit Alkohol keinen Erfolg hatte, benutzten wir folgende Vorrichtung, die zum Ziele führte (Fig. 1).

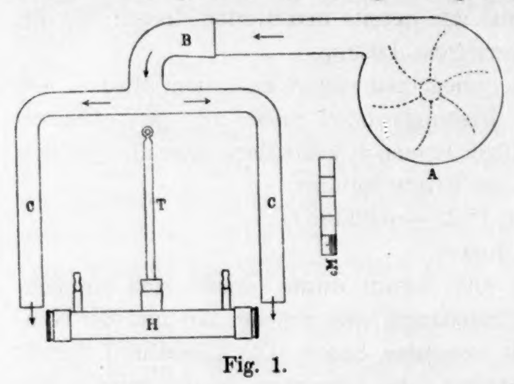


Fig. 1.

Über das Polarimeterrohr wurde ein Apparat *A* (Fön) aufgestellt, wie er von den Friseuren zum Trocknen der Haare benutzt wird. Die Wirkung desselben geht darauf hinaus, dass ein kleiner, elektrisch getriebener Ventilator Luft an einem Drahtwiderstand vorbei presst, der sich elektrisch erhitzen lässt. An diesem Apparat war das Röhrensystem *BCC* angeschlossen. Die warme Luft streicht über die abschliessenden Glasplatten des Polarimeterrohres und nimmt das Kondensationswasser fort. Nach einigen Sekunden schaltet man den „Fön" auf kalt. Sodann streicht ein Luftstrom von Zimmertemperatur über die Glasplatten, und der Bildung eines neuen Beschlags wird in dieser Weise vorgebeugt. Die Platten bleiben völlig klar und die Polarisation kann ohne weitere Schwierigkeiten ausgeführt werden. Die Messungsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt (vgl. S. 439).

Doppelversuche, mit frisch bereiteten Lösungen angestellt, ergaben für: H_2O 26·74°; 4·5-norm. $C_2H_4O_2$ 26·73°; 4·7-norm. H_3PO_4 26·73°. Aus diesen Versuchen lässt sich schliessen, dass die genannten Säuren in den verwendeten Konzentrationen einen Einfluss auf die Drehung nicht ausüben.

7. Es galt nun entsprechende Versuche an Invertzuckerlösungen auszuführen. Zu diesem Zwecke verfuhren wir folgenderweise: 100 g reinster Rohrzucker wurde in einen 250 ccm fassenden Messkolben gegeben, der bis zur Marke mit $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure gefüllt wurde. Diese Lösung gaben wir in ein ausgedämpftes Kölbchen aus Jenaglas, setzten etwas Thymol zu und brachten den Kolben, nachdem derselbe

Tabelle 1.

Temperatur der Lösung	Rohrzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel	Mittel
4·2°	H_2O	26·72°	26·70°
		26·69	
		26·68	
		26·71	
4·2	$^1/_8$-norm. HCl	26·71	26·71
		26·73	
		26·72	
		26·69	
4·3	4·5-norm. $C_2H_4O_2$	26·81	26·78
		26·75	
		26·79	
		26·77	
4·4	4·7-norm. H_3PO_4	26·76	26·74
		26·69	
		26·74	
		26·77	

mittels eines Gummipfropfens verschlossen war, in einen Thermostaten auf 25°. Nach zehn Tagen (die Inversion war dann beendet) setzten wir fein gekörntes Baryumkarbonat bis zur Neutralisation zu. Durch Zentrifugieren und darauf folgendem Filtrieren liess sich das gebildete Baryumsulfat völlig beseitigen. Die klare Invertzuckerlösung wurde nun mit den entsprechenden Säurelösungen gemischt und in ganz derselben Weise auf ihre Drehung untersucht, wie dies oben bei den Rohrzuckerlösungen beschrieben wurde. Die Versuche wurden bei niederer Temperatur sowie auch bei 25·0° ausgeführt. Da sich sofort nach dem Mischen Multirotation geltend macht, wurde die Polarisation erst nach Ablauf derselben ausgeführt.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 bis inkl. 7 verzeichnet. Die Bestimmungen der Tabellen 2, 3 und 4 wurden mit denselben Invertzucker- und Säurelösungen ausgeführt; die der Tabellen 2 und 3 einige Stunden nach dem Mischen, die der Tabelle 4 drei Tage später. Die Bestimmungen der Tabelle 5 wurden mit neu dargestellten Säurelösungen angestellt. Die Tabellen 6 und 7 beziehen sich auf Säure- und Zuckerlösungen, die neu hergestellt wurden. Die Messungen der Tabelle 7 sind einen Tag später ausgeführt worden als diejenigen der Tabelle 6.

Die in der dritten Kolumne verzeichneten Drehungswinkel sind das Mittel der Ablesungen, die höchstens 0·05° untereinander differierten.

Tabelle 2.

Temperatur	Invertzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel
4.4°	H_2O	— 10.09°
4.3	$\frac{1}{8}$-norm. HCl	— 10.09
4.2	4.5 „ $C_2H_4O_2$	— 9.76
4.2	4.7 „ H_3PO_4	— 10.55

Tabelle 3.

Temperatur	Invertzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel
4.2°	4.5-norm. $C_2H_4O_2$	— 9.75°
4.2	4.7 „ H_3PO_4	— 10.55

Tabelle 4.

Temperatur	Invertzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel
2.2°	H_2O	— 10.13°
2.0	$\frac{1}{8}$-norm. HCl	— 10.17
2.2	4.5 „ $C_2H_4O_2$	— 9.77
1.8	4.7 „ H_3PO_4	— 10.56

Tabelle 5.

Temperatur	Invertzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel
2.0°	H_2O	— 10.12°
2.0	$\frac{1}{8}$-norm. HCl	— 10.10
2.0	4.5 „ $C_2H_4O_2$	— 9.73
2.0	4.7 „ H_3PO_4	— 10.54

Tabelle 6.

Temperatur	Invertzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel
4.2°	4.5-norm. $C_2H_4O_2$	— 9.75°
4.2	4.7 „ H_3PO_4	— 10.52

Tabelle 7.

Temperatur	Invertzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel
4.2°	4.5-norm. $C_2H_4O_2$	— 9.74°
3.9	4.7 „ H_3PO_4	— 10.52

8. Aus diesen Tabellen ergibt sich, dass ein Einfluss der verwendeten Säure auf die Drehung der Invertzuckerlösung vorliegt. Während

der Drehungswinkel in Wasser im Mittel — 10·11° ist, beträgt derselbe in 2·25-norm. Essigsäure — 9·75°, in 2·35-norm. Phosphorsäure — 10·54°. Der Einfluss dieser Säuren liegt somit nach verschiedenen Richtungen. Die Salzsäure in der benutzten Konzentration übt keinen Einfluss aus.

9. Bei 25·0° wurden Versuche mit $\frac{1}{8}$-norm. HCl, 0·5-norm. bzw. 1- und 4·5-norm. Essigsäure, sowie mit 0·5-norm. bzw. 4·7-norm. Phosphorsäure angestellt. Tabelle 8 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 8.

Temperatur	Invertzuckerlösung, gemischt mit dem gleichen Volumen	Drehungswinkel
25·0°	H_2O	— 7·44°
25·0	$\frac{1}{8}$ - norm. HCl	— 7·45
25·0	0·5 „ $C_2H_4O_2$	— 7·32
25·0	1 „ „	— 7·25
25·0	4·5 „ „	— 7·05
25·0	0·5 „ H_3PO_4	— 7·52
25·0	4·7 „ „	— 7·86

Auch jetzt zeigt sich, dass die Gegenwart der Salzsäure einen Einfluss nicht ausübt, im Gegensatz zur Essigsäure und Phosphorsäure.

10. Da bei den beschriebenen Versuchen zum Pipettieren des Wassers und der Säurelösungen dieselbe Pipette benutzt wurde, könnte sich die Frage erheben, ob hierdurch nicht gewisse Mischungsfehler bedingt werden, die einen Einfluss auf den Zuckergehalt, und damit auf die Drehung der betreffenden Lösungen ausüben. Dass dem nicht so ist, beweist folgender Versuch: Es wurde das Gewicht der 4·5-norm. Essigsäure bzw. des Wassers ermittelt, das bei 17° aus der benutzten Pipette floss.

Bei der Essigsäure fanden wir: a) 10·3458 g
b) 10·3106 g
Im Mittel 10·3282 g

Beim Wasser fanden wir: a) 10·0225 g
b) 10·0448 g
Im Mittel 10·0337 g

Sodann wurde im (25 ccm fassenden) Pyknometer die Dichte der genannten Flüssigkeiten im Thermostaten bei 17·0° bestimmt. Wir fanden für die Essigsäure: a) 1·0294, b) 1·0296, im Mittel 1·0295. Die Dichte

des Wassers $\left(d\,\frac{17^0}{4^0}\right)$ ist 0·9988. Das bei 17° ausgeflossene Volumen der Essigsäure beträgt somit 10·032 ccm, während das des Wassers 10·046 ccm ist. Der Unterschied ist nur 1·5 ‰, fällt also nicht ins Gewicht.

Wir werden später noch untersuchen, ob bei unseren definitiven Versuchen unter Druck der Einfluss der Säure auf die Drehung der betreffenden Lösungen in Rechnung zu ziehen ist.

B. Die Multirotationserscheinungen.

11. Findet, wie es bei unseren definitiven Versuchen der Fall war, die Inversion bei höherer Temperatur (45°, 35°) statt und nimmt man die Polarisation bei 25° vor, so zeigt die betreffende Lösung infolge der Multirotation nicht sofort den richtigen Drehungswinkel. Man muss dieselbe während längerer Zeit auf 25° halten, bevor eine konstante Drehung erreicht ist. Dies könnte einen Fehler in der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bedingen, und es war demnach notwendig, diese Erscheinung näher ins Auge zu fassen.

Nach einigen Vorversuchen, die unter Zugrundelegung der von Levy[1]), Trey[2]), Osaka[3]) ermittelten Tatsachen ausgeführt wurden, griffen wir schliesslich zu dem Verfahren, das von Palmaer[4]) bei seinen schönen Studien über die Inversion des Rohrzuckers mit gutem Erfolg angewandt wurde. Die betreffenden Versuche gestalteten sich dementsprechend folgenderweise: In ein ausgedämpftes trockenes Kölbchen aus Jenaglas gaben wir etwa 100 ccm einer 40 %igen Rohrzuckerlösung, in ein zweites dieselbe Menge einer 0·996-norm. Essigsäurelösung. Die Kölbchen wurden mit Gummipfropfen verschlossen und in einen Thermostaten gehängt, der auf 50·0° gehalten wurde. Sobald die Lösungen die betreffende Temperatur angenommen hatten, wurden je 100 ccm der beiden Lösungen in ein drittes Kölbchen pipettiert, das inzwischen auf 50° vorgewärmt war. Der Zeitpunkt des Mischens wurde notiert.

Zur Bestimmung der Anfangsdrehung mischten wir 10 ccm der Zuckerlösung mit dem gleichen Volumen Wasser und gaben die Mischung in das Polarimeterrohr, welches auf 25·0° gehalten wurde. Zehn

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 301 (1895).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 193 (1895); **22**, 424 (1895).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 661 (1900).

4) Öfversigt of K. Vetensk. Akad. Förhandlingar 1897, S. 5; Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 492 (1897).

Minuten nach dem Mischen wurde die Anfangsdrehung ermittelt. Dieselbe betrug 26·74°. Nach weiteren zehn Minuten ebenfalls 26·74°; 20 Minuten später ergab sich nochmals der Wert 26·74°. (Es wurden jedesmal 3 bis 4 Ablesungen gemacht, die niemals mehr als 0·03 bis 0·04° unter sich differierten.)

Nach bestimmten Zeiten brachten wir 25 ccm des Gemisches, das bei 50° invertiert wurde, in ein Kölbchen, das in Eis stand. Hatte die Lösung sich auf 25° abgekühlt, so wurde sie in das Polarimeterrohr gegeben. Sodann machte man so schnell wie möglich einige Ablesungen, die zunächst jede Minute, später jede zehn Minuten wiederholt wurden. Nach einer gewissen Zeit entnahmen wir der invertierenden Lösung eine neue Menge, die in gleicher Weise behandelt wurde. Die in dieser Weise erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9.

	0′	345′	744′	1441′	2164′	2906′	∞′
8′	—	19·62°	12·99°	5·18°	0·15°	— 2·84°	—
9	—	19·59	12·90	5·09	0·06	— 3·05	—
10	26·74°	19·56	12·85	4·98	— 0·04	— 3·25	— 7·94°
11	—	19·51	12·84	4·93	— 0·15	— 3·26	—
12	—	19·51	12·83	4·91	— 0·21	— 3·28	—
13	—	19·50	12·82	4·90	— 0·24	— 3·32	—
20	26·74	19·50	12·80	4·84	— 0·27	— 3·36	— 7·94
30	26·74	19·48	12·77	4·82	— 0·31	— 3·37	— 7·94
60	26·74	19·44	12·76	4·81	— 0·33	— 3·39	— 7·94
Δ_{8-13}	—	0·12	0·17	0·28	0·39	— 0·48	—
Δ_{13-60}	—	0·06	0·06	0·09	0·09	0·07	—

Diese Tabelle bezieht sich somit auf die Inversion einer 20%igen Rohrzuckerlösung (bei 50°) mittels 0·5-norm. Essigsäure. In der ersten horizontalen Reihe findet man die Inversionszeiten in Minuten; in der ersten Kolumne die Zeiten (in Minuten), während welcher die Polarisationsmessungen (bei 25°) ausgeführt wurden. In der achten Kolumne sind unter dem Kopfe ∞′ die Drehungswinkel nach vollständiger Inversion aufgeführt.

Die Werte Δ_{8-13} bzw. Δ_{13-60} geben die Differenz der Drehungswinkel des Gemisches, welches 8′, 13′ bzw. 60′ im Polarisationsrohr verblieben war. Während die Werte Δ_{8-13} von links nach rechts wachsen, bleiben die für Δ_{13-60} annähernd konstant und sind ausserdem viel kleiner. Diese letztgenannten Differenzen geben das Fortschreiten der Inversion im Polarisationsrohre an. Die Unterschiede, die zwischen den

Zeiten 8′ und 13′ auftreten, sind dagegen einer anderen Ursache zuzuschreiben. Um festzustellen, ob die Multirotation die Ursache war, war noch ein Versuch nach anderer Richtung anzustellen.

Wie nämlich oben bemerkt wurde, kühlten wir die zu untersuchende Lösung von 50° (Temperatur der Inversion) auf etwa 25° (Temperatur des Polarimeterrohres) ab. Nun war es nicht von vornherein sicher, ob bei dem befolgten Verfahren die Temperatur von 25·0° bereits erreicht war, wenn die ersten Ablesungen gemacht wurden. Infolgedessen lag die Möglichkeit vor, dass die beobachteten Differenzen (Δ_{8-13}) durch Temperaturänderungen erzeugt waren, da die Mischung einige Zeit braucht um auf 25·0° abzukühlen. Um hierüber näheren Aufschluss zu erhalten, wurde folgender Versuch ausgeführt: Wir mischten eine 40%ige Rohrzuckerlösung mit dem gleichen Volumen Wasser und brachten das Gemisch in dem Thermostaten auf 50°. Sodann entnahmen wir dieser Lösung dieselbe Menge, die in den beschriebenen Versuchen benutzt wurde, und gaben dieselbe in ein Kölbchen, welches in Eis gekühlt war. Sobald die Temperatur auf etwa 25° gefallen war, brachten wir die Lösung in das Polarimeterrohr und machten jede Minute eine Ablesung.

Dieser Versuch bezog sich somit auf eine Lösung, die Multirotation nicht aufweist. So wurde gefunden:

(Anfangsdrehung 26·73°.)

Nach	1	Minute	26·73°
„	2	Minuten	26·74
„	3	„	26·72
„	4	„	26·74
„	8	„	26·75
„	10	„	26·74
„	12	„	26·73

Die Drehung blieb somit während 12 Minuten konstant. Hieraus ergibt sich, dass die Lösung bereits bei der ersten Ablesung die richtige Temperatur (25·0°) erreicht hat. Die Differenzen Δ_{8-13} (vgl. Tabelle 9) rühren demnach nicht von Temperaturänderungen, sondern von der Multirotation des Invertzuckers her.

Es fragt sich nun, inwiefern diese Erscheinung einen merklichen Einfluss auf die Inversionskonstante ausübt. Die Tabellen 10 und 11, welche mittels der in Tabelle 9 gegebenen Daten berechnet sind, geben darüber Aufschluss:

Tabelle 10.

Einfluss der Multirotation nicht in Rechnung gezogen.

t	α_t	$k.10^7$
0	26·74°	—
345'	19·62	2893
744	12·99	2948
1441	5·18	2930
2164	0·15	2921
2906	— 2·84	2865
∞	— 7·94	—

Mittel $k.10^6 = 291$

Tabelle 11.

Einfluss der Multirotation in Rechnung gezogen.

t	α_t	$k.10^7$
0	26·74°	—
345'	19·51	2953
744	12·82	2995
1441	4·90	2995
2164	— 0·24	3020
2906	— 3·32	3013
∞	— 7·94	—

Mittel $k.10^6 = 300$

Es liegt somit ein Unterschied von etwa 3 % vor. Da sich nun aus Tabelle 9 ergibt, dass, falls man vor dem Polarisieren etwa zehn Minuten wartet, die Multirotation verschwunden ist, und da die Inversionsgeschwindigkeit bei 25° so gering ist, dass sie während jener Zeit praktisch keine Änderung der Drehung bedingt, so ergibt sich, dass man jegliche Fehler vermeidet, wenn man den Drehungswinkel der Lösungen erst nach 10 Minuten ermittelt.

12. Wir können nunmehr untersuchen, ob der oben (S. 441) besprochene Einfluss der Essigsäure auf die Drehung in Rechnung zu ziehen ist. Wir fanden (Tabelle 8), dass bei 25° die Drehung einer 40 %igen Invertzuckerlösung, welche mit ihrem eigenen Volumen normaler Essigsäure gemischt wurde, — 7·25° ist, während die Drehung — 7·44° beträgt, falls man die Säurelösung durch ein gleiches Volumen an Wasser ersetzt. Wollen wir somit die in Tabelle 11 erhaltenen Werte für den Einfluss der Säure korrigieren, so ist α_∞ um (7·44 — 7·25 = 0·19) herabzusetzen, somit $\alpha_\infty = -7{\cdot}75^0$. Soll α_{2906} korrigiert werden, so müssen wir zunächst wissen, wieviel Prozente des ursprünglich vorhandenen Rohrzuckers sich in Invertzucker umgewandelt haben. Eine einfache Berechnung liefert den Wert 86·7 % (gebildeter Invertzucker).

Die anzubringende Korrektion ist somit $\frac{86{\cdot}7 \times 0{\cdot}19}{100} = 0{\cdot}17$, und α_{2906} erhält den Wert — 3·15°. Indem man dieses Verfahren auf die anderen Werte von α (Tabelle 11) anwendet, entsteht Tabelle 12 (vgl. S. 446).

Die Werte für $k.10^6$ der Tabelle 11 und 12 weisen eine Differenz von 0·7 % auf. Wir haben auf Grund dieses Ergebnisses bei unseren definitiven Inversionsversuchen eine Korrektion für den Einfluss der benutzten (0·5-norm.) Essigsäure nicht anbringen zu müssen geglaubt.

Tabelle 12.

t	α_t	$k \cdot 10^7$
0	26·74°	—
345′	19·44	2994
744	12·74	3040
1441	4·78	3052
2164	— 0·09	3019
2906	— 3·15	3011
∞	— 7·75	—
		Mittel $k \cdot 10^6 = 302$

4. Bestimmung der Inversionskonstanten unter Druck.

13. Nach diesen Vorstudien haben wir uns den Bestimmungen der Inversionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken zugewandt. Im grossen und ganzen benutzten wir dabei das Verfahren (und die Apparate), das seinerzeit von Ernst Cohen und de Boer beim Studium der Inversionsgeschwindigkeit mittels *HCl* bei hohem Druck verwendet wurde[1]). Es genügt deshalb, nur diejenigen Verbesserungen zu erwähnen, die die Methode seitdem erfahren hat, sowie diejenigen Änderungen, die das Arbeiten bei erhöhter Temperatur (45°, 35°) erforderte.

a) Die Temperaturregulierung.

14. Da der Temperaturkoeffizient der Inversionsgeschwindigkeit nach Spohr[2]) und Stern[3]) ein sehr grosser ist, war auf eine genaue Temperaturregulierung besondere Sorgfalt zu verwenden. Eine Änderung der Temperatur von 0·02° bedingt bereits eine solche von 1 % der Inversionskonstante.

Wir bauten deshalb unseren Thermostaten in eine hölzerne Kiste ein (75 cm hoch, 63 cm breit, 74 cm tief) und füllten den freibleibenden Zwischenraum mit Baumwolle aus. Die Kiste war von oben mit einem doppelwandigen Holzdeckel verschlossen, dessen innerer Raum ebenfalls mit Baumwolle ausgefüllt wurde. Durch entsprechende Öffnungen, die mittels Kork verschlossen wurden, liessen sich ein Rührer, ein Thermoregulator sowie mehrere Beckmannsche Thermometer in den Thermostaten einführen. Der elektrische Regulator, der den (elektrischen) Heizstrom ein- (bzw. aus-) schaltete, wurde bereits früher[4]) eingehend beschrieben. Sämtliche Thermometer waren mit einem von der Phys.-Techn. Reichsanstalt zu Charlottenburg-Berlin beglaubigten Instrumente

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84,** 41 (1913).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie **32,** 32 (1885); **33,** 265 (1886).
[3]) Wied. Ann. **59,** 652 (1896).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78,** 299 (1911).

verglichen worden. Die ganze Vorrichtung arbeitete ununterbrochen so vorzüglich, dass die Schwankungen der Versuchstemperaturen kaum einige Tausendstel eines Grades erreichten.

b) Die Druckregulierung.

15. Wir benutzten den früher[1]) beschriebenen Druckautomaten, der sich auch jetzt wieder vorzüglich bewährte.

Da wir von mehreren Seiten um eine genauere Beschreibung des Verschlusses der Kompressionsbombe (K. B.) gebeten wurden, so soll dieselbe an Hand der Fig. 2 hier gegeben werden.

Es sind darin auch die elektrischen Zuleitungen gezeichnet, die dazu dienen sollen, die in der K. B. befindlichen Apparate mit den Messvorrichtungen in Verbindung zu bringen, wie dies bei speziellen Untersuchungen (vgl. auch unten) häufig der Fall ist. Es sind nur drei Leitungsdrähte von den vier vorhandenen in der Figur angegeben.

Es ist ferner: *A* der Stahlkörper des Verschlusses, *B* ein Kanal von 3 mm Durchmesser, in dem die isolierten Leitungen liegen, *C* ein Konus aus Hartgummi[2]). *D* ist eine Lederscheibe, *E* eine Leder-

Fig. 2.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 32 (1913).

[2]) Dieser Konus ist ein wenig grösser zu wählen als die Öffnung, in die er passen soll. Die vier konischen Messingstifte *L* werden in den Konus getrieben, nachdem man die dünnen Kupferdrähte *N* angelötet hat. Bevor man diese Drähte weiter an die betreffenden Stellen anlötet, bringt man die K. B. auf den Höchstdruck. Der Konus *C* wird nun

manschette, die durch den Druck des Öles an die Wandung der K. B. gedrückt wird, *F* ein Eisenring; *G* eine Eisenscheibe, die mittels dreier kleiner Schrauben *M* auf den Stahlkörper aufgeschraubt ist, um *D*, *E* und *F* an ihrer Stelle zu halten. *H* ist eine Hartgummischeibe, die an *G* mittels zweier Schrauben befestigt ist. *I* stellen vier Messingkörper dar, die in *H* eingeschraubt sind. An diese werden die Stifte *K* und *S* gelötet, die den elektrischen Strom zuleiten.

L sind vier Messingstifte, die konisch gearbeitet und in das konische Hartgummistück *C* getrieben sind.

N, vier dünne Kupferdrähte, sind an die Messingstifte *L* gelötet.

1—17 sind kleine Hartgummizylinder, die je vier Löcher haben. Die Zylinder füllen den Raum *B* aus. Durch jedes Loch geht eine Drahtleitung. Die Zylinder 1—17 isolieren somit die Drähte voneinander, sowie von der Wand des Kanals *B*.

Die Hartgummischeibe *O* ist mittels zweier Schrauben auf *A* geschraubt. Die Hartgummischeibe *P* dient als Verstärkung und beugt dem Verbiegen der Kupferschienen *R* vor. An jede derselben ist einer der Zuleitungsdrähte gelötet. Jede Schiene ist für sich auf *O* festgeschraubt.

Abweichend von den früher (Piezochemische Studien X) benutzten Apparaten war das Bourdonsche Federmanometer (bis 2500 Atm.), dessen Einrichtung aus Fig. 3 zu ersehen ist. Da die Teilung der Skala eine ziemlich grobe war, und Druckänderungen von 1 Atm. sich noch bequem beobachten liessen, ersetzten wir die Skala durch eine solche, welche wir uns auf photographischem Wege nach einer Zeichnung hergestellt hatten. Auf den Zeiger wurde eine spitze Nadel gelötet, so dass sich nunmehr Druckänderungen von 1 Atm. ablesen liessen.

Zur bequemen Herstellung des elektrischen Kontaktes, der den Elektromotor ein- (bzw. aus)-schaltete, brachten wir die folgende Vorrichtung an: Die Alhidade *C* trägt an ihrem Ende einen scharf zugespitzten Bleistift *a*, während auf dem Zeiger *B* ein kleiner Eisenblock *b* gelötet war, der ein aufgelötetes Platinblech trägt.

Auf dem Glase des Manometergehäuses befindet sich ein Zahnrad *D*, das sich mittels eines Wurmes *G* drehen lässt. Man erreicht dies, indem man den Schraubenknopf *E* dreht. Das Rad *D* sitzt auf einer Achse, die das Glas des Gehäuses durchsetzt; auf dieser Achse befindet sich der Zeiger *C*. Da letzterer von den übrigen Teilen des Manometers isoliert sein muss, war das Rad *D* mittels eines Hartgummiringes *K*

durch den Druck in die Öffnung des Stahlkörpers *A* gepresst. Lötet man die betreffenden Drähte an, bevor man den Konus zum ersten Male dem Druck unterwirft, so reissen sie ab!

von der Achse isoliert. Diese Achse stand mit einem Kupferdraht *H* in Verbindung (der seinerseits wieder mit der Alhidade *C* in Kontakt steht), der einen elektrischen Strom zuführen kann; der zweite Zuleitungsdraht *L* war an das Manometergehäuse angelötet und stand infolgedessen mit dem Zeiger *B* in Verbindung. Soll nunmehr ein bestimmter Druck konstant gehalten werden, so öffnet man das Manometergehäuse und bringt den Apparat mittels der Presspumpe auf einen Druck, der um einige Atmosphären niedriger ist als der gewünschte. Sodann wird das Gehäuse geschlossen, und die Schraube *F* gelöst. Dadurch ist es möglich geworden, die Achse *G* soweit von dem Zahnrad *D* zu entfernen, dass man dasselbe mit der Hand drehen kann. Man dreht nunmehr *D* solange, bis die Spitze *a* mit *b* in Berührung kommt. Sodann drückt man die Achse *G* wieder an das Rad *D* und zieht *F* an. Indem man nunmehr *E* dreht, wird *D* und damit *C* solange fortbewegt, bis der Zeiger den gewünschten Druck anzeigt. Sodann schaltet man den Stromlauf, von welchem *B* und *C* einen Teil bilden, ein: infolgedessen läuft der Elektromotor an und erhöht den Druck im Apparate bis der erwünschte, von dem Zeiger *B* angegebene Druck erreicht ist.

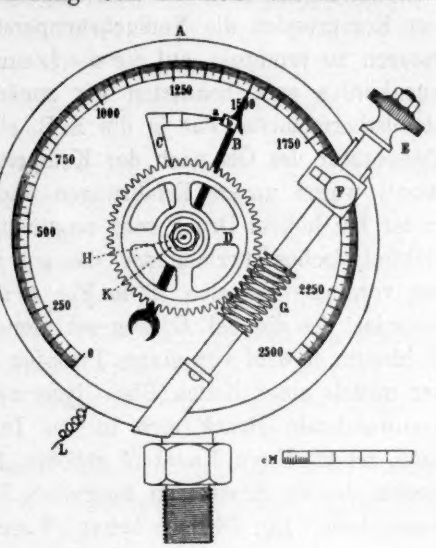


Fig. 3.

Das Bourdonsche Manometer wurde mehrmals mittels der Druckwage[1]) kontrolliert. Tabelle 13 enthält die diesbezüglichen Ergebnisse.

Tabelle 13.

Reelle Druckwerte der Druckwage in Atm.	Druckangaben des Manometers Nr. 27					
	21. Mai 1913	5. Juli 1913	12. Nov. 1913	17. Febr. 1914	3. April 1914	18. April 1914
1500	1460	1460	1461	1459	1461	—
1250	—	1212	1211	1209	—	—
1000	959	962	961	961	961	962
750	—	711	711	709	—	710
500	463	465	464	463	464	463
250	—	214	214	214	—	214

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 1 (1910).

c) Bestimmung der Vorkühlungstemperaturen.

16. Wie bereits von Ernst Cohen und de Boer[1]) auseinandergesetzt wurde, erfährt die Versuchslösung bei der Kompression eine so starke Temperaturerhöhung, dass man dieselbe mehrere Grade unterhalb der eigentlichen Versuchstemperatur abkühlen muss, damit sie nach der Kompression die Versuchstemperatur besitzt. Um nun die Temperaturen zu ermitteln, auf die die Lösung bei den verschiedenen Drucken abzukühlen war, benutzten wir zunächst ein elektrisches Platinwiderstandsthermometer, das in die K. B. eingeführt wurde und welches die Temperatur des Öls nach der Kompression zu messen gestattete. Auch jetzt[1]) waren unsere Erfahrungen über die Konstanz solcher Thermometer bei hohem Druck sehr ungünstige. Wir verwendeten deshalb ein elektrolytisches Thermometer, das aus mehreren Gründen hier den Vorzug verdient. Dasselbe ist in Fig. 4 abgebildet. *A* ist ein Gefäss aus Jenaglas, das die bei *B* eingeschliffene Tauchelektrode *C* enthält. Der Hohlraum *B* wird von einem Pfropfen aus Hartgummi *F* eingenommen, der mittels eines Kittes (Blei-Glyzerin) eingekittet ist. Damit der später anzuwendende Druck sich in das Innere der Elektrode fortpflanzen kann, ist in *F* ein Kanal *G* gebohrt. 1 und 2 sind zwei kleine Platinbleche, die als Elektroden fungieren. Dieselben sind 0·1 mm stark und 5 mm breit. Die Distanz beträgt 7 mm. An diese Bleche sind Platindrähte geschweisst (0·3 mm stark), die die Wand des Rohres *C* durchsetzen und in die Quecksilbernäpfchen *HH* reichen. Zu diesen Näpfchen führen zwei dünne Kupferdrähte, die an die Polschrauben *K* des Deckels

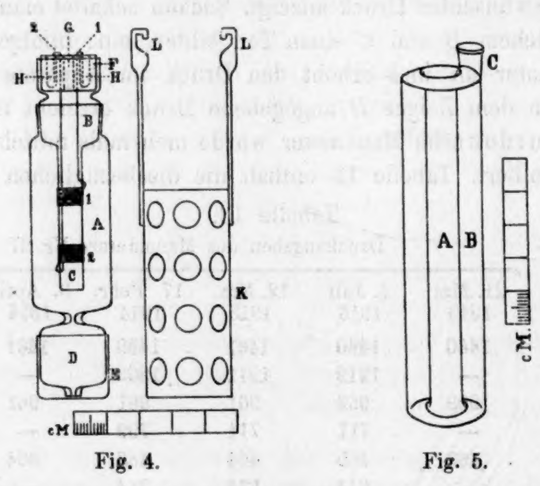


Fig. 4. Fig. 5.

[1]) Vgl. Ernst Cohen u. de Boer, Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 41 (1913).

der K. B. (Fig. 2) gelötet werden. In dieser Weise lässt sich die Tauchelektrode in einen Stromlauf, der sich ausserhalb des Apparates befindet, einschalten. Das Gefäss *D* steht mit *A* mittels einer kurzen Kapillare in Verbindung. *A* fasst 23 ccm, *D* dagegen nur 4 ccm. Ein kleines Glasschälchen *E*, das *B* umgibt, wird mit Quecksilber gefüllt; wird der Apparat in der K. B. dem Drucke ausgesetzt, so steigt das Quecksilber aus *E* in *D*. In dieser Weise kann das Quecksilber nicht nach *A* gelangen, was eine Änderung der Kapazität zur Folge haben würde.

Durch Vorversuche überzeugten wir uns, dass die Kapazität der Tauchelektrode tatsächlich unabhängig ist von dem Stand des Quecksilbers in *D*.

Handelt es sich darum, den kleinen Apparat mit der zu untersuchenden Flüssigkeit zu füllen, so taucht man ihn in dieselbe ein. Sobald *D* und ein Teil von *A* gefüllt sind, entfernt man ihn schnell aus der Lösung, verschliesst die untere Öffnung von *D* mit dem Finger, füllt *A* von oben her ganz mit der Flüssigkeit und bringt den Stopfen *B* an seine Stelle.

Die Tauchelektrode wurde sodann in ein durchlochtes Eisenblechkörbchen *K* eingesetzt[1]), während dieses mittels der Bügel *LL* an den Deckel der K. B. aufgehängt wurde.

Die Dimensionen des Apparates *AD* waren so gewählt, dass derselbe nach dem Füllen dieselbe Wärmekapazität hatte, wie die später bei den definitiven Versuchen zu verwendenden Inversionsgefässe (Fig. 5). Deshalb verwendeten wir als Elektrolyten in dem Widerstandsthermometer eine solche Lösung, die angenähert dieselbe Wärmekapazität hatte wie die später zu invertierende Lösung. Es kam eine Lösung zur Verwendung, die pro 100 ccm 20 g Rohrzucker, aufgelöst in einer $^1/_{64}$-norm. KCl-Lösung enthielt. In dieser Weise gelang es die Verhältnisse bei der Bestimmung der Vorkühlungstemperaturen (vgl. § 17) so zu gestalten, wie dieselben bei den definitiven Druckversuchen sein würden.

Um ein möglichst schnelles Auswechseln der Temperatur zu erzielen, stellten wir in den Hohlraum der K. B. einen mit Quecksilber gefüllten Stahlzylinder[2]), der das Widerstandsthermometer aufnahm. Bei höheren Temperaturen wurde in der K. B. Vaselin statt Öl benutzt. Hierdurch wurde eine vortreffliche Druckkonstanz erzielt.

---

[1]) Es empfiehlt sich, die Elektrode mit einer dünnen Schnur an das Körbchen festzubinden.

[2]) Vgl. auch Piezochemische Studien X. Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 41 (1913).

17. Zur Ermittlung der Vorkühlungstemperaturen verfuhren wir nunmehr folgenderweise: Zunächst bestimmten wir den Widerstand der *KCl* ($^1/_{64}$-norm.) Zuckerlösung bei 45° und 1 Atm. Druck. Derselbe ergab sich zu 342·7 Ω. Sodann wurde der Druck auf 1500 Atm. erhöht. Infolge der Kompression steigt die Temperatur, der Widerstand nimmt ab, steigt sodann (infolge des Abfliessens der Kompressionswärme) und wird schliesslich konstant. Der Endwert, der nach 30 Min. erreicht wurde, war 329·3 Ω. Um festzustellen, ob dieser Widerstand sich mit der Zeit änderte, liessen wir das elektrolytische Thermometer bei 45·0° während 24 Stunden bei 1500 Atm. stehen: der Widerstand war 329·3 Ω geblieben. Nachdem der Druck abgelassen war, war der Widerstand wieder auf 342·7 Ω gestiegen. Diese Manipulationen wurden mehrmals wiederholt: stets wurden dieselben Werte bei den betreffenden Drucken gefunden.

Nunmehr kühlten wir das Widerstandsthermometer auf 35·0° ab, indem wir es während 30 Min. in einem Thermostaten hielten. Dann wurde es möglichst schnell in die K. B. gebracht. So schnell wie möglich brachten wir den Druck auf 1500 Atm. Jede Minute wurde der Widerstand gemessen. Nach 8 Minuten war derselbe 329·3 Ω geworden und blieb fernerhin konstant. Wir ermittelten nun eine solche Vorkühlungstemperatur, dass der Widerstand in der kürzesten Zeit, nachdem Druck auf 1500 Atm. gebracht war, seinen konstanten Wert 329·3 Ω erreichte. Nach einigen Vorversuchen fanden wir[1]) 35·1°. Bereits $4^1/_2$ Minuten nach dem Überführen des Thermometers aus dem auf diese Temperatur erwärmten Thermostaten war der Widerstand konstant geworden. Unsere Versuchslösung war somit später auf 35·1° abzukühlen, damit dieselbe bei 45·0° und 1500 Atm. Druck in der kürzesten Zeit die Versuchstemperatur (45·0°) erreichte. In derselben Weise bei anderen Drucken und Temperaturen verfahrend, fanden wir die in Tabelle 14 verzeichneten Werte.

Tabelle 14.

Druck in Atm.	Versuchstemp. 45·0° Temp. der Lösung	Versuchstemp. 35·0° Temp. der Lösung	Versuchstemp. 25·0° Temp. der Lösung
250	46·2	—	—
500	44·1	34·0	23·9
750	41·9	—	—
1000	39·7	28·3	17·3
1250	37·4	—	—
1500	35·1	22·2	12·4

[1]) Dabei ist die Tatsache in Rechnung gezogen, dass die Flüssigkeit sich während des Transportes von dem Thermostaten nach der K. B. etwas abkühlte.

5. Die definitiven Versuche.

18. Wir können nunmehr zur Erörterung der definitiven Versuche übergehen und beschreiben den Gang derselben bei 1500 Atm. etwas ausführlicher. Wir können uns dann später kurz fassen.

a) Gang der Versuche bei 45·0° und 1500 Atm.

19. Die Pipette *K* (Fig. 6) wurde mit einer 40 %igen Rohrzuckerlösung gefüllt (40 g Zucker pro 100 ccm); die Pipette *L* enthielt 0·997-norm. Essigsäure. Die Instrumente waren aufeinander geeicht, so dass stets gleiche Volumina ausflossen. Mittels der elektrisch rotierten Zentri-

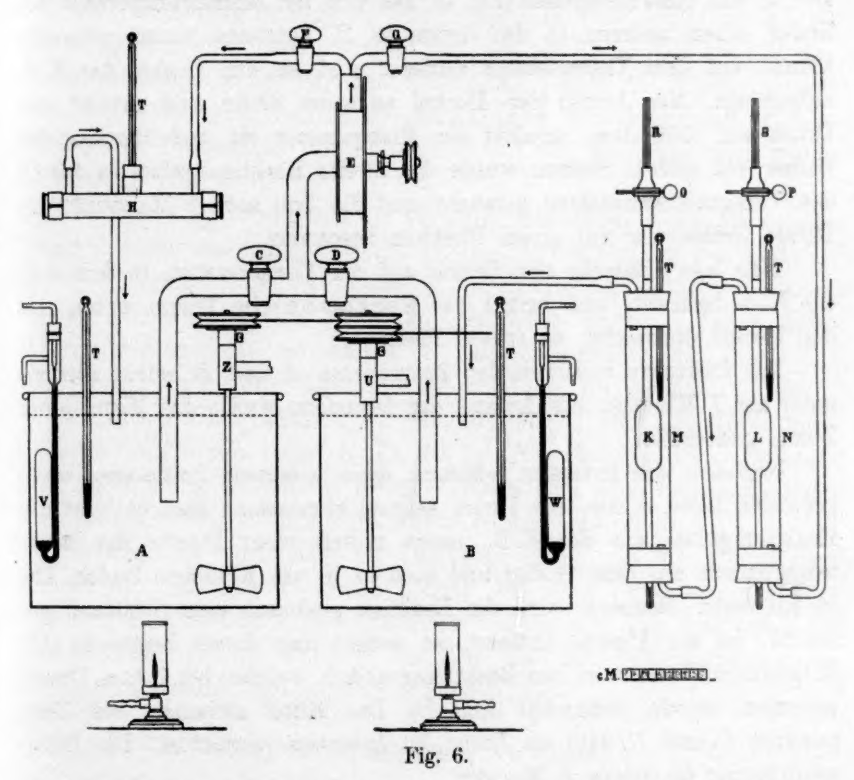


Fig. 6.

fugalpumpe *E* wurde Wasser aus dem Thermostaten *B*, der auf 35·6° gehalten wurde, durch die Glasmäntel *M* und *N* gepumpt. Es kehrte sodann nach *B* zurück. (Die Hähne *D* und *G* sind geöffnet, *C* und *F* geschlossen.) Die Thermometer *T* und *T* zeigten nach einiger Zeit 35·1° an.

Das zur Inversion unter Druck benutzte Gefäss *ABC* (Fig. 5) wurde

bereits früher[1]) beschrieben. Es wurde in einem Eisenkörbchen in dem Thermostaten *B* aufgehängt. Da stets neben dem Versuch unter Druck ein solcher bei 1 Atm. ausgeführt wurde, stellten wir neben *B* ein zweites Inversionsgefäss, das also auf Zimmertemperatur verblieb. Ferner wurde in dem Thermostaten *B* ein Kölbchen aus Jenaglas aufgehängt, das 150 ccm fasste; es war mit einem Gummipfropfen verschlossen.

Zur Herstellung des Reaktionsgemisches stellt man dieses Kölbchen unter die gefüllte Pipette *K*, sodann unter *L*, welche gleichfalls gefüllt ist, und notiert die Zeit, wenn *L* zur Hälfte entleert ist (Zeitpunkt *A*). Man schüttelt das Kölbchen kräftig und gibt einen Teil der Flüssigkeit in das Reaktionsgefäss (Fig. 5), das sich bei Zimmertemperatur befindet, einen anderen in das Gefäss in *B*. Letzteres wurde nunmehr schnell aus dem Thermostaten entfernt und an den Deckel der K. B. aufgehängt. Man bringt den Deckel an seine Stelle und erhöht den Druck auf 1500 Atm., schaltet den Elektromotor ein und überlässt das Ganze sich selbst. Sodann wurde das zweite Reaktionsgefäss in das Öl des Versuchsthermostaten getaucht und die Zeit notiert (Zeitpunkt *B*). Dieses Gefäss war mit einem Bleiklotz beschwert.

Man legt nunmehr den Deckel auf den Thermostaten, in dem sich die K. B. befindet, und bringt das Beckmannsche Thermometer, das den Deckel durchsetzt, an seinen Platz.

Die Differenz zwischen den Zeitpunkten *A* und *B* betrug niemals mehr als 7 Minuten. Als Anfang der Inversion wurde das Mittel jener Zeiten genommen.

Nachdem die Inversion während eines gewissen Zeitraumes stattgefunden hatte, wurde der Druck schnell abgelassen; man entfernt das Reaktionsgefäss aus der K. B., saugt mittels einer Pipette das Reaktionsgemisch aus dem Gefäss und lässt es in ein Kölbchen laufen, das in Eis steht. Dadurch wird die Reaktion praktisch zum Stillstand gebracht. Ist die Pipette entleert, so notiert man diesen Zeitpunkt (*C*). In gleicher Weise wird das Reaktionsgemisch, welches bei 1 Atm. Druck invertiert wurde, behandelt (Zeit *D*). Das Mittel zwischen den Zeitpunkten *C* und *D* wird als Ende der Inversion betrachtet. Die Differenz betrug höchstens 3 Minuten.

Eine halbe Stunde vor der Beendigung des Versuchs wurde die Zentrifugalpumpe *E* (Fig. 6) in Gang gesetzt (Hahn *C* und *F* offen, *D* und *G* geschlossen!), so dass Wasser von 25° aus dem Thermostaten *A* (das Wasser hatte dort die Temperatur 25·1°) durch den Mantel *H* des Polarisationsrohres gepumpt wurde. Man gab das Reaktionsgemisch

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 41 (1913).

in das Polarimeterrohr, wartete 10 Minuten (vgl. S. 445) und ermittelte sodann in 4 bis 5 Einstellungen, die höchstens 3 bis 4 Hundertstel Grad unter sich differierten, den Drehungswinkel der ersten Lösung.

Sodann führte man dieselben Manipulationen mit der zweiten Lösung aus.

Die Inversionskonstante wurde in bekannter Weise mittels der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} l \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha_t + \alpha_\infty}$$

berechnet. Die benutzte Uhr war kontrolliert worden.

20. Die Anfangsdrehung α_0 wurde folgenderweise bestimmt. Mittels der beschriebenen Pipetten stellten wir uns bei 35·1° eine neue Menge des Reaktionsgemisches her. Das Kölbchen, in dem die Mischung stattgefunden hatte, wurde dann in Eis gesetzt, unter fortwährendem Schütteln. Sobald die Temperatur der Flüssigkeit auf 25° gesunken war, wurde die Lösung polarisiert.

21. Auch α_∞ ermittelten wir auf experimentellem Wege. Zu diesem Zwecke wurde das Reaktionsgemisch, das zur Feststellung der Anfangsdrehung benutzt war, in einem Kölbchen bei 65° völlig invertiert. Durch Wiederholung der Bestimmungen nach mehreren Tagen überzeugten wir uns, dass tatsächlich der Endwert erreicht war. Durch Zusatz von Thymol wurde einer Bakterienbildung vorgebeugt.

In dieser Weise führten wir bei 45·0° und 1500 Atm. Inversionsversuche aus, deren Dauer 8, 12, 20 bzw. 30 Stunden war. Anfangs- und Enddrehung wurden in jedem Versuch aufs neue bestimmt. Auch der Nullpunkt des Polarimeters wurde häufig kontrolliert.

Bemerkt sei noch, dass die Essigsäurelösung ein für allemal dargestellt war, so dass dieselbe Lösung bei allen Versuchen zur Verwendung kam. Durch Kontrollversuche stellten wir fest, dass die Konzentration der Lösung während der Zeit, die die ganze Untersuchung in Anspruch nahm, unverändert geblieben war.

b) Berechnung der Versuche.

22. Armstrong und Cadwell[1]) glaubten auf Grund ihrer Versuche über die Inversion des Rohrzuckers schliessen zu müssen, dass diese Reaktion sich nicht nach dem Gesetz der Massenwirkung vollzieht. Rosanoff[2]) hat indes nachgewiesen, dass die von Armstrong und Cadwell konstatierten Abweichungen ihren Grund finden in einer

[1]) Proc. Roy. Soc. London **74,** 195 (1904).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33,** 1911 (1911).

fehlerhaften Bestimmung der Anfangsdrehung der untersuchten Lösungen.

Es ergibt sich nämlich aus der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} l \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha_t + \alpha_\infty},$$

dass:

$$\frac{dk}{d\alpha_0} = \frac{1}{t(\alpha_0 + \alpha_\infty)} = \frac{1}{t} \times \text{Konstanz},$$

da bei einer geringen Änderung von α_0 der Wert von $\alpha_0 + \alpha_\infty$ praktisch konstant bleibt.

Rosanoff bemerkt hierzu, dass: „the effect of an error in the initial reading α_0 upon the value of the velocity constant k is inversely proportional to the time elapsed since the beginning of the reaction. This means that even a slight error in the value of α_0 assumed in computing k is liable to lead to grossly erroneous values of k for the earliest stages of the reaction (especially in dilute solutions, where $\alpha_0 + \alpha_\infty$ is small). The error rapidly decreases and becomes inappreciable for the more advanced stages of the reaction. A far more reliable value of α_0 than can be obtained by direct observation may be calculated as follows."

Er gibt dann zwei Methoden, nach welchen sich α_0 ermitteln lässt. Die zweite geht darauf hinaus, dass in möglichst grossem Maßstabe eine Kurve gezeichnet wird, die $l.(\alpha_t + \alpha_\infty)$ und t als Koordinaten hat. Indem man $t = 0$ setzt, lässt sich der Wert von $l(\alpha_0 + \alpha_\infty)$ aus der Kurve ablesen, und damit ist dann α_0 bekannt.

Obwohl sich nun bei unseren Versuchen die Anfangsdrehung des Reaktionsgemisches sehr bequem ermitteln liess, da die Reaktion äusserst langsam vor sich geht, so haben wir auch das von Rosanoff angegebene Verfahren benutzt, welches dasselbe Resultat ergab.

Die Enddrehung würde sowohl experimentell wie rechnerisch bestimmt. Der Versuch lieferte $\alpha_\infty = -7{\cdot}94^0$. Die Berechnung lässt sich folgenderweise ausführen[1]): Man berechnet zunächst die spezifische Drehung der Zuckerlösung bei 20° mittels der Gleichung:

$$[\alpha]_D^{20} = -(19{\cdot}657 + 0{\cdot}03611\,c).$$

Hierin ist c die Anzahl Gramme Invertzucker pro 100 ccm Lösung. Man findet c durch Multiplikation der benutzten Menge Rohrzucker (pro 100 ccm) mit $\frac{360}{342} = \frac{20}{19}$. Obige Formel zieht somit die Änderung

[1]) Gubbe, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2207 (1885).

der spezifischen Drehung mit der Konzentration in Rechnung. Den Temperatureinfluss beschreibt die folgende Gleichung:

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0{\cdot}3041\,(t-20) + 0{\cdot}00165\,(t-20)^2.$$

t ist hierin die Temperatur, bei der der Drehungswinkel der Lösung ermittelt wird.

$[\alpha]_D^t$ lässt sich ferner noch korrigieren für den Einfluss der Säure auf die Drehung; nach den auf S. 442 mitgeteilten Ergebnissen können wir hier diese Korrektion vernachlässigen. Zur Berechnung der Enddrehung benutzen wir schliesslich die Gleichung:

$$\alpha_\infty = \frac{[\alpha]_D^t \,.\, l \,.\, c}{100}.$$

Hierin bedeutet l die Länge des Polarimeterrohres in dm und c die Anzahl Gramme Invertzucker pro 100 ccm Lösung. In unseren Versuchen ist $c = 20 \cdot \frac{20}{19}$, $t = 25$ und $d = 2$.

Man findet: $$\alpha_\infty = -7{\cdot}94^0,$$

also in völliger Übereinstimmung mit dem direkt ermittelten Werte.

Stern[1]) (vgl. S. 435) benutzte die Gleichung:

$$\alpha_\infty = (0{\cdot}2933 - 0{\cdot}00336\,t)\,x \,.\, l.$$

Hierin ist t die Temperatur des Polarimeterrohres, x die Anzahl Gramme Rohrzucker pro 100 ccm Lösung, l die Länge des Rohres in dm. Diese Gleichung liefert den nicht unerheblich abweichenden Wert:

$$\alpha_\infty = -8{\cdot}37^0.$$

6. Die Versuchsergebnisse.

A. Die Inversion bei 45·0°.

23. Die nachfolgenden Tabellen dürften nach der oben gegebenen Beschreibung des Ganges der Versuche ohne weiteres verständlich sein.

Tabelle 15.

Mischtemperatur 35·1°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}50^0$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}94^0$.

Versuchs-Nr.	Zeit in Min.	Inversion bei 1500 Atm. α_t	$k_p \,.\, 10^7$	Inversion bei 1 Atm. α_t	$k_1 \,.\, 10^7$
1	501	20·22°	1745	20·86°	1551
2	746	17·60	1741	18·42	1557
3	1191	13·40	1745	14·42	1575
4	1686	9·38	1770	10·80	1567

[1]) Wied. Ann. 59, 654 (1896).

Bei allen Temperaturen und Drucken enthielt das ursprüngliche Reaktionsgemisch nach seiner Darstellung bei 1 Atm. 20 g Rohrzucker pro 100 ccm Lösung; die Essigsäure war nach dem Mischen 0·499-norm.

Tabelle 16.

Mischtemperatur 37·4°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}48°. \quad \alpha_\infty = -7{\cdot}92°.$

Versuchs-Nr.	Zeit in Min.	Inversion bei 1250 Atm. α_t	$k_p \,.\, 10^7$	Inversion bei 1 Atm. α_t	$k_1 \,.\, 10^7$
13	527	19·92°	1744	20·54°	1562
14	794	17·17	1726	17·87	1576
15	1302	12·50	1740	13·47	1585

Tabelle 17.

Mischtemperatur 39·7°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}49°. \quad \alpha_\infty = -7{\cdot}94°.$

Versuchs-Nr.	Zeit in Min.	Inversion bei 1000 Atm. α_t	$k_p \,.\, 10^7$	Inversion bei 1 Atm. α_t	$k_1 \,.\, 10^7$
5	466	20·70°	1716	21·23°	1545
6	734	17·82	1717	18·46	1571
7	1221	13·19	1736	14·16	1577
8	1797	8·87	1732	9·98	1578

Tabelle 18.

Mischtemperatur 41·9°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}49°. \quad \alpha_\infty = -7{\cdot}94°.$

Versuchs-Nr.	Zeit in Min.	Inversion bei 750 Atm. α_t	$k_p \,.\, 10^7$	Inversion bei 1 Atm. α_t	$k_1 \,.\, 10^7$
16	498	20·40°	1696	20·79°	1577
17	766	17·64	1684	18·18	1565
18	1148	14·11	1686	14·71	1584

Tabelle 19.

Mischtemperatur 44·1°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}52°. \quad \alpha_\infty = -7{\cdot}94°.$

Versuchs-Nr.	Zeit in Min.	Inversion bei 500 Atm. α_t	$k_p \,.\, 10^7$	Inversion bei 1 Atm. α_t	$k_1 \,.\, 10^7$
9	434	21·26°	1658	21·52°	1569
10	749	17·96	1656	18·31	1578
11	1168	14·07	1667	14·52	1591
12	1828	9·22	1656	9·73	1587

Tabelle 20.

Mischtemperatur 46·2°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}48°$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}92°$.

Versuchs-Nr.	Zeit in Min.	Inversion bei 250 Atm. α_t	$k_p \cdot 10^7$	Inversion bei 1 Atm. α_t	$k_1 \cdot 10^7$
19	477	20·90°	1612	21·06°	1561
20	751	18·13	1608	18·27	1577
21	1207	14·15	1597	14·39	1558

24. Dass die Kompressionswärme keine Störungen hervorgerufen hat, ergibt sich aus der Tabelle 21, die das Verhältnis $\frac{k_p}{k_1}$, das bei gegebenem Druck konstant sein soll, enthält.

Tabelle 21.

1500 Atm.			1250 Atm.			1000 Atm.		
$k_p \cdot 10^7$	$k_1 \cdot 10^7$	$\frac{k_p}{k_1}$	$k_p \cdot 10^7$	$k_1 \cdot 10^7$	$\frac{k_p}{k_1}$	$k_p \cdot 10^7$	$k_1 \cdot 10^7$	$\frac{k_p}{k_1}$
1745	1551	1·12	1744	1562	1·12	1716	1545	1·11
1741	1557	1·12	1726	1576	1·10	1717	1571	1·10
1745	1575	1·11	1740	1585	1·10	1736	1577	1·10
1770	1567	1·13	—	—	—	1732	1578	1·10

750 Atm.			500 Atm.			250 Atm.		
$k_p \cdot 10^7$	$k_1 \cdot 10^7$	$\frac{k_p}{k_1}$	$k_p \cdot 10^7$	$k_1 \cdot 10^7$	$\frac{k_p}{k_1}$	$k_p \cdot 10^7$	$k_1 \cdot 10^7$	$\frac{k_p}{k_1}$
1696	1577	1·07	1658	1569	1·06	1612	1561	1·03
1684	1565	1·08	1656	1578	1·05	1608	1577	1·02
1686	1584	1·06	1667	1591	1·05	1597	1558	1·03
—	—	—	1656	1587	1·04	—	—	—

B. Die Inversion bei 35·0°.

25. Die bei dieser Temperatur ermittelten Daten sind in den Tabellen 22 bis inkl. 24 zusammengestellt.

Tabelle 22.

Mischtemperatur 22·2°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}50°$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}94°$.

Versuchs-Nr.	Inversion bei 1500 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_p \cdot 10^8$	Inversion bei 1 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_1 \cdot 10^8$
23	1457	21·51°	4665	1433	22·09°	4152
24	2205	19·30	4619	2236	19·86	4160
22	2820	17·51	4659	2820	18·30	4182

Tabelle 23.

Mischtemperatur 28·3°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}50^0$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}94^0$.

Versuchs-Nr.	Inversion bei 1000 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_p \cdot 10^8$	Inversion bei 1 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_1 \cdot 10^8$
25	1418	21·74°	4556	1440	22·06°	4163
27	2258	19·22	4567	—	—	—[1]
26	2877	17·54	4549	2903	18·11	4177

Tabelle 24.

Mischtemperatur 34·0°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}50^0$, $\alpha_\infty = -7{\cdot}94^0$.

Versuchs-Nr.	Inversion bei 500 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_p \cdot 10^8$	Inversion bei 1 Atm. Zeit in Min.	α_t	$k_1 \cdot 10^8$
28	1349	22·13°	4368	1369	22·28°	4147
29	2277	19·50	4334	2299	19·65	4189
30	2831	17·97	4366	2861	18·20	4185

26. Unsere Tabelle 25 zeigt, dass auch bei diesen Versuchen das Verhältnis $\frac{k_p}{k_1}$ bei bestimmtem Druck konstant ist.

Tabelle 25.

1500 Atm.			1000 Atm.			500 Atm.		
$k_p \cdot 10^8$	$k_1 \cdot 10^8$	$\frac{k_p}{k_1}$	$k_p \cdot 10^8$	$k_1 \cdot 10^8$	$\frac{k_p}{k_1}$	$k_p \cdot 10^8$	$k_1 \cdot 10^8$	$\frac{k_p}{k_1}$
4665	4152	1·12	4556	4163	1·09	4368	4147	1·05
4619	4160	1·12	4567	—	—	4334	4189	1·04
4659	4188	1·11	4549	4177	1·09	4366	4185	1·04

C. Die Inversion bei 25·0°.

27. Zu diesen Versuchen sei folgendes bemerkt: Da die Inversion bei dieser Temperatur sehr langsam verläuft, wurden die Drehungswinkel erst nach 72 bzw. 120 Stunden bestimmt. Da ferner die Inversionstemperatur die gleiche ist, wie die Temperatur, bei welcher polarisiert wurde, gaben wir die Versuchslösung ohne weiteres aus dem Druckapparat in das Polarisationsrohr. Es wurde sowohl bei dem Versuch, der unter Druck verlaufen war, wie bei dem bei 1 Atm. Druck als Endpunkt der Inversion der Augenblick gewählt, in welchem die erste Ablesung im Polarimeter erfolgte.

---

[1]) Dieser Versuch misslang.

Tabelle 26.

Mischtemperatur 12·4°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}50°$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}94°$.

Versuchs-	Inversion bei 1500 Atm.			Inversion bei 1 Atm.		
Nr.	Zeit in Min.	α_t	$k_p \cdot 10^8$	Zeit in Min.	α_t	$k_1 \cdot 10^8$
31	4165	22·98°	1124	4191	23·28°	1017
32	7054	20·87	1099	7080	21·26	1013

Tabelle 27.

Mischtemperatur 17·3°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}50°$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}94°$.

Versuchs-	Inversion bei 1000 Atm.			Inversion bei 1 Atm.		
Nr.	Zeit in Min.	α_t	$k_p \cdot 10^8$	Zeit in Min.	α_t	$k_1 \cdot 10^8$
33	4167	23·07°	1093	4196	23·27°	1019
34	7073	20·80	1111	7104	21·24	1013

Tabelle 28.

Mischtemperatur 23·9°.

$\alpha_0 = 26{\cdot}50°$. $\alpha_\infty = -7{\cdot}94°$.

Versuchs-	Inversion bei 500 Atm.			Inversion bei 1 Atm.		
Nr.	Zeit in Min.	α_t	$k_p \cdot 10^8$	Zeit in Min.	α_t	$k_1 \cdot 10^8$
35	4335	23·07°	1051	4356	23·19°	1007
36	6925	21·11	1068	6948	21·29	1025

28. Die Tabelle 29 enthält die Werte von $\frac{k_p}{k_1}$, welche bei bestimmtem Drucke konstant sein sollen.

Tabelle 29.

1500 Atm.			1000 Atm.			500 Atm.		
$k_p \cdot 10^8$	$k_1 \cdot 10^8$	$\frac{k_p}{k_1}$	$k_p \cdot 10^8$	$k_1 \cdot 10^8$	$\frac{k_p}{k_1}$	$k_p : 10^8$	$k_1 \cdot 10^8$	$\frac{k_p}{k_1}$
1124	1017	1·10	1093	1019	1·07	1051	1007	1·04
1099	1013	1·09	1111	1013	1·10	1068	1025	1·04

29. Die Inversionskonstanten, die die Versuche bei 45·0, 35·0 bzw. 25·0 geliefert haben, sind in Tabelle 30 zusammengestellt:

Tabelle 30.

	Temp. 45·0°	Temp. 35·0°	Temp. 25·0°
	$k_p \cdot 10^6$	$k_p \cdot 10^7$	$k_p \cdot 10^7$
1 Atm.	157	417	102
250 „	161	—	—
500 „	166	436	106
750 „	169	—	—
1000 „	172	456	110
1250 „	174	—	—
1500 „	175	465	111

7. Die Korrektionen.

A. Bei 45·0°.

30. Wie von Ernst Cohen und de Boer[1]) bereits dargetan wurde, ist die Inversionsgeschwindigkeit unter Druck nach zwei Richtungen zu korrigieren: sowohl die Konzentration der Säure, wie die des Zuckers erfahren durch den Druck infolge der Kompressibilität des Reaktionsgemisches eine Zunahme und für diese ist eine entsprechende Korrektion anzubringen.

Die Kompressibilität einer Zucker-Essigsäurelösung lässt sich aber nicht ermitteln, da das Volumen derselben infolge der Inversion abnimmt. In unserem Falle haben wir deshalb die Kompressibilität des invertierten Reaktionsgemisches bei den betreffenden Temperaturen und Drucken ermittelt. Da es sich um geringe Korrektionen handelt, bedingt dies keinen Fehler.

31. Da wir auch jetzt das von Th. W. Richards und Stull beschriebene Verfahren benutzten, können wir auf die Abhandlung Piezochemische Studien X verweisen, wo der verwendete Apparat, sowie der Gang der Versuche ausführlich beschrieben wurde. Hier sei nur noch bemerkt, dass wir den Glasstopfen des Piezometers (Piezochemische Studien X, Fig. 6) statt mit Vaselin mit einem Gemisch von Vaselin, Paraffin und Schafsfett einfetteten, da Vaselin bei den höheren Temperaturen, um welche es sich hier handelt (45°, 35°), zu flüssig ist.

Kompressibilitätsbestimmung bei 45·0°.

Versuch mit Quecksilberfüllung.

Gewicht des Piezometers + Stopfen + Fett + *Hg*	92·7027 g
„ „ „ + „ + „	19·0299 g
Gew. *Hg*	73·6728 g

Der Druck, bei dem sich der Kontakt einstellt, ist: 195·5 Atm.

Nach Zusatz von	0·0341 g *Hg* war dieser Druck	497 Atm.
„ „ „ weiteren	0·0315 g „ „ „ „	790·5 „
„ „ „ „	0·0220 g „ „ „ „	1001 „
„ „ „ „	0·0362 g „ „ „ „	1344·5 „
„ „ „ „	0·0208 g „ „ „ „	1553 „

Ein zweiter Versuch ergab:

Gewicht des Quecksilbers	73·6832 g.	Kontakt bei	317 Atm.
Nach Zusatz von	0·0288 g *Hg*.	„ „	553 „
„ „ „ weiteren	0·0284 g „	„ „	830 „
„ „ „ „	0·0266 g „	„ „	1087 „
„ „ „ „	0·0219 g „	„ „	1303 „
„ „ „ „	0·0179 g „	„ „	1488·5 „

[1]) Piezochem. Studien X, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 41 (1913).

Die mittels dieser Werte konstruierten Kurven decken sich fast vollständig.

Ein erster Versuch mit Invertzucker-Essigsäurelösung ergab:

Gewicht des Piezometers + Stopfen + Fett + *Hg* + Lösung	32·0891 g
„ „ „ + „ + „ + „	26·5869 g
Gew. der Lösung	5·5022 g

Der Kontakt stellt sich ein bei 543 Atm.

Nach Zusatz von	0·2284 g *Hg*	stellt sich der Kontakt ein bei	653·5 Atm.
„ „ „ weiteren	0·2759 g	„ „ „ „ „ „ „	786·5 „
„ „ „ „	0·3773 g	„ „ „ „ „ „ „	985 „
„ „ „ „	0·3302 g	„ „ „ „ „ „ „	1161 „
„ „ „ „	0·4562 g	„ „ „ „ „ „ „	1405 „

Bei Wiederholung des Versuches mit frischer Lösung fanden wir:

Gewicht der Zuckerlösung	5·3230 g.	Kontakt bei	474 Atm.
Nach Zusatz von	0·4203 g *Hg*.	„ „	682 „
„ „ „ weiteren	0·4470 g	„ „ „	913 „
„ „ „ „	0·4180 g	„ „ „	1142 „
„ „ „ „	0·3265 g	„ „ „	1322 „
„ „ „ „	0·3206 g	„ „ „	1502 „

In bekannter Weise (vgl. Piezochemische Studien X) ergeben sich hieraus für die Kompressibilitätskoeffizienten des Reaktionsgemisches die in Tabelle 31 aufgeführten Werte. Hier ist zu bemerken, dass die Dichte der Zuckerlösung $d\frac{45^0}{4^0}$ in zwei unabhängigen Versuchen (im Pyknometer von 25 ccm Inhalt) gleich 1·0751 gefunden wurde. Die Dichte des Quecksilbers ist gleich 13·485 bei 45·0° gesetzt worden, während der absolute Kompressibilitätskoeffizient des Quecksilbers zu 4.10^{-6} angenommen wurde[1]).

Tabelle 31.

Temperatur 45·0°.

Druckintervalle (Atm.)	$\beta . 10^6$
474 — 682	32·6
543 — 653·5	32·4
653·5— 786·5	32·4
682 — 913	31·3
786·5— 985	29·9
913 —1142	29·7
985 —1161	29·6
1142 —1322	29·5
1161 —1405	29·5
1322 —1502	29·1

[1]) Bridgman, Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences 47, 377 (1911).

32. Die Korrektionen, die sich hieraus infolge der erhöhten Säurekonzentration bei den verschiedenen Drucken ergeben (bei 45°) sind in Tabelle 32 zusammengestellt.

Tabelle 32.

Temperatur 45·0°.

Druck in Atm.	Korrektion für die Säurekonzentration[1]) in Prozenten
1	0
250	— 0·8
500	— 1·6
750	— 2·3
1000	— 3·0
1250	— 3·7
1500	— 4·4

33. Um nun in gleicher Weise die Korrektion für die veränderte Zuckerkonzentration unter Druck zu ermitteln, sei in erster Linie bemerkt, dass die Inversion (auch bei 1 Atm.) in höher konzentrierten Zuckerlösungen schneller verläuft als in weniger konzentrierten[2]). Die Lösung, welche bei 1 Atm. 20 % Zucker enthält, enthält bei 1500 Atm.

$$(1500 . 0{\cdot}0000291)\,100 = 4{\cdot}4\,\%$$

Zucker mehr, d. i. 20·9 %. Um den Einfluss dieses höheren Gehaltes zu ermitteln, invertierten wir bei 45·0° und 1500 Atm. eine Lösung, die bei 1 Atm. 25 % Zucker (neben 0·997-norm. Essigsäure) enthielt. Gleichzeitig wurde eine solche Lösung bei 1 Atm. invertiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 zusammengefasst:

Tabelle 33.

Temperatur 45·0°.

Zeit in Min.	Inversion bei 1500 Atm.				Inversion bei 1 Atm.	
	α_0	α_∞	α_t	$k_p . 10^7$	α_t	$k_1 . 10^7$
494	33·11°	— 10·02°	25·23°	1772	25·92°	1601
737	33·11	— 10·02	21·96	1761	22·79	1610
1215	33·11	— 10·02	16·13	1788	17·43	1614
1803	33·11	— 10·02	10·62	1774	11·98	1621
			Mittel	1774	Mittel	1611

Die Geschwindigkeit bei 1500 Atm. wird somit von $175 . 10^{-6}$ (vgl. Tabelle 30) auf $177 . 10^{-6}$ erhöht durch eine Zunahme des Zucker-

[1]) Hier ist somit angenommen worden, dass eine Änderung von höchstens 4·4 % in der Säurekonzentration keine nennenswerte Änderung des Dissoziationsgrades bedingt.

[2]) Vgl. Piezochemische Studien X, Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 41 (1913).

gehalts von 20 auf 25%. Die Zunahme des Zuckergehalts von 0·9%, welche bei 1500 Atm. eintritt (vgl. § 33), bedingt somit eine Erhöhung der Konstante um $\frac{0{\cdot}9}{5} \cdot 1{\cdot}14\,\% = 0{\cdot}2\,\%$, eine Abweichung, die ganz innerhalb der Versuchsfehler fällt. Bei den weniger hohen Drucken ist dies a fortiori der Fall. Eine Korrektion für den Einfluss der Zuckerkonzentration auf die Inversionskonstante haben wir deshalb weder bei 45°, noch bei den Versuchen bei 35 bzw. 25° angebracht.

B. Bei 35·0°.

34. Die Kompressibilitätsbestimmungen wurden ganz in derselben Weise wie bei 45° ausgeführt.

Versuch mit Quecksilberfüllung.

Gewicht des Piezometers + Stopfen + Fett + *Hg*	92·8095 g
„ „ „ + „ + „	19·0416 g
Gew. *Hg*	73·7679 g

Der Druck, bei dem sich der Kontakt einstellt, ist: 409 Atm.

Nach Zusatz von	0·0295 g *Hg*	war dieser Druck	662 Atm.
„ „ „ weiteren	0·0279 g	„ „ „ „	920 „
„ „ „ „	0·0283 g	„ „ „ „	1186 „
„ „ „ „	0·0205 g	„ „ „ „	1385 „
„ „ „ „	0·0173 g	„ „ „ „	1590 „

Mittels dieser Werte wurde in bekannter Weise die Quecksilberkurve konstruiert.

Ein Versuch mit Invertzucker-Essigsäurelösung ergab folgendes:

Gewicht des Piezometers + Stopfen + Fett + *Hg* + Lösung	32·7862 g
„ „ „ + „ + „ + „	27·3849 g
Gew. der Lösung	5·4013 g

Der Druck, bei dem sich der Kontakt einstellte, war: 296 Atm.

Nach Zusatz von	0·2670 g *Hg*	ist dieser Druck	421 Atm.
„ „ „ weiteren	0·3814 g	„ „ „ „	605 „
„ „ „ „	0·4441 g	„ „ „ „	833 „
„ „ „ „	0·4992 g	„ „ „ „	1096 „
„ „ „ „	0·4267 g	„ „ „ „	1337 „
„ „ „ „	0·3680 g	„ „ „ „	1562 „

Der Kompressibilitätskoeffizient bei 35·0°, der in Tabelle 34 verzeichnet ist, wurde wiederum mittels der Gleichung (1) (Piezochem. Studien X) berechnet. Bemerkt sei, dass die Dichte der untersuchten Lösung $d\,\frac{35^0}{4^0}$ in zwei unabhängigen Versuchen pyknometrisch zu 1·0772 gefunden wurde. Ferner ist $D_{Hg} = 13{\cdot}510$; $\beta_{Hg} = 0{\cdot}000004$.

Tabelle 34.

Temperatur 35·0°.

Druckintervall (Atm.)	$\beta . 10^6$
421— 605	32·8
605— 833	31·0
833—1096	30·3
1096—1337	28·5
1337—1562	26·7

Die erhaltenen Zahlenwerte in einer zweiten, unabhängigen Versuchsreihe enthält Tabelle 35.

Tabelle 35.

Temperatur 35·0°.

Druckintervall (Atm.)	$\beta . 10^6$
457— 703	32·5
703— 974	30·5
974—1222	29·9
1222—1529	26·1

Tabelle 36 enthält die Zusammenstellung der Werte aus den Tabellen 34 und 35; es zeigt sich, dass die erhaltenen Zahlen gut stimmen.

Tabelle 36.

Kompressibilitätskoeffizient bei 35·0°.

Druckintervall (Atm.)	$\beta . 10^6$
421— 605	32·8
457— 703	32·5
605— 833	31·0
703— 974	30·5
833—1096	30·3
974—1222	29·9
1096—1337	28·5
1222—1529	26·1
1337—1562	26·7

35. Mittels dieser Ergebnisse sind die in Tabelle 37 aufgeführten Korrektionen für die Konzentrationen der Säure berechnet worden.

Tabelle 37.

Temperatur 35·0°.

Druck in Atm.	Korrektion für die Säurekonzentration in Prozenten
500	— 1·3
1000	— 3·0
1500	— 4·9

Für die Konzentration des Zuckers wurde auch hier keine Korrektion angebracht (vgl. § 33).

C. Bei 25·0°.

36. Der Versuch mit Quecksilberfüllung ergab:

Gewicht des Quecksilbers: 73·8090 g.

Der Druck, bei dem sich der Kontakt einstellt, ist: 246 Atm.

Nach Zusatz von				0·0185 g *Hg* war dieser Druck				408	Atm.
„	„	„	weiteren	0·0247 g	„	„	„	„ 628	„
„	„	„	„	0·0368 g	„	„	„	„ 969	„
„	„	„	„	0·0263 g	„	„	„	„ 1230	„
„	„	„	„	0·0335 g	„	„	„	„ 1551	„

Mittels dieser Werte wurde die Quecksilberkurve konstruiert.

Der erste Versuch mit der Zucker-Essigsäurelösung ergab folgendes:

Gewicht der Lösung: 5·4067 g.

Der Druck, bei dem sich der Kontakt einstellt, ist: 329 Atm.

Nach Zusatz von				0·4723 g *Hg* ist dieser Druck				549	Atm.
„	„	„	weiteren	0·4804 g	„	„	„	„ 787	„
„	„	„	„	0·4940 g	„	„	„	„ 1051	„
„	„	„	„	0·4740 g	„	„	„	„ 1322	„
„	„	„	„	0·3267 g	„	„	„	„ 1525	„

Wir bestimmten die Dichte der Lösung $d\frac{25^0}{4^0}$ zu 1·0808. Ferner ist $D_{Hg} = 13{\cdot}534$ und $\beta_{Hg} = 0{\cdot}000\,004$.

Tabelle 38 enthält die Ergebnisse des ersten Versuches, Tabelle 39 die des zweiten, Tabelle 40 eine Zusammenstellung derselben, Tabelle 41 die Korrektionswerte für die Konzentrationsänderung der Säure bei 25·0°.

Tabelle 38.

Temperatur 25·0°.

Druckintervall (Atm.)	$\beta \cdot 10^6$
329— 549	34·0
549— 787	32·1
787—1051	30·0
1051—1322	28·2
1322—1525	26·1

Tabelle 39.

Temperatur 25·0°.

Druckintervall (Atm.)	$\beta \cdot 10^6$
308— 534	34·2
534— 765	32·3
765—1010	30·9
1010—1276	28·4
1276—1543	26·0

Tabelle 40.

Kompressibilitätskoeffizient bei 25·0°.

Druckintervall (Atm.)	$\beta . 10^6$
308— 534	34·2
329— 549	34·0
534— 765	32·3
549— 787	32·1
765—1010	30·9
787—1051	30·0
1010—1276	28·4
1051—1322	28·2
1276—1543	26·0
1322—1525	26·1

Tabelle 41.

Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	Korrektion für die Säurekonzentration in Prozenten
500	— 1·7
1000	— 3·0
1500	— 3·9

Auch hier wurde für die Zuckerkonzentration (vgl. § 33) keine Korrektion angebracht.

8. Die korrigierten Inversionskonstanten.

37. Unsere Tabelle 42 enthält die in der beschriebenen Weise korrigierten Werte der Inversionskonstanten ($k_p . 10^6$), sowie deren Zunahme (Δk) in dem angegebenen Druckintervall in Prozenten des Wertes bei 1 Atm. Druck.

Tabelle 42.

Druck in Atm.	45·0° $k_p . 10^6$	45·0° Δk	35·0° $k_p . 10^6$	35·0° Δk	25·0° $k_p . 10^6$	25·0° Δk
1	157	—	41·7	—	10·2	—
250	160	1·9	—	—	—	—
500	163	3·8	43·0	3·1	10·4	2·0
750	165	5·1	—	—	—	—
1000	167	6·4	44·2	6·0	10·7	5·2
1250	167	6·4	—	—	—	—
1500	167	6·4	44·2	6·0	10·7	5·2

9. Diskussion der Versuchsergebnisse.

A. Vergleich mit Sterns Resultaten.

38. Zunächst wollen wir unsere Ergebnisse, soweit dies möglich ist, mit denen von Stern vergleichen.

Wie sich aus Tabelle 8, Piezochemische Studien X[1]) ergibt, hat Stern die Konstante einer 23·28 %igen Lösung bei 25·9° bei Drucken von 1 bzw. 512 Atm. ermittelt (Konzentration der Essigsäure 0·503-norm.).

Wir fanden bei 20 %iger Lösung, 0·499-norm. Essigsäure bei 25·0° und 1 Atm. Druck den Wert 0·00001016 (Tabelle 28). Der entsprechende Wert für 25·9° lässt sich auf Grund von Palmaers Bestimmungen[2]) nach der Gleichung:

$$k_{T_1} = k_{T_0}\, e^{12810 \frac{T_1 - T_0}{T_0 T_1}}$$

berechnen, in welcher k_{T_0} bzw. k_{T_1} die Inversionskonstanten bei den absoluten Temperaturen T_0 bzw. T_1 sind.

Die Formel liefert für k bei 25·9° und 1 Atm. Druck den Wert:

0·00002662,

während Stern 0·00002589

fand. Die Differenz beträgt etwa 3 %. Dass ein solcher Unterschied vorliegt, kann folgenden Ursachen zugeschrieben werden.

Erstens hat Stern, wie bereits oben (§ 1) betont wurde, α_0 sowie α_∞ mittels der dort besprochenen Formeln berechnet, was zu unrichtigen Resultaten führt. Auch kann die kurze Inversionszeit (678 Min.) bei der Sternschen Bestimmung einen Fehler bedingen. Während dieses Zeitraumes hat sich die Drehung der Zuckerlösung nur um etwa 0·5° geändert. Bei unseren Versuchen dagegen betrug diese Änderung 3·5 bis 6°. Auch die Tatsache, dass Stern die Konstante bei bestimmtem Drucke und bestimmter Temperatur nur aus einem einzigen Versuch ableitet, führt dazu, derselben kein allzugrosses Zutrauen zu schenken. In unseren Versuchen dagegen wurde k stets als das Mittel von zwei bis vier Bestimmungen berechnet. Ausserdem aber sagt Stern nichts über die Genauigkeit der Temperaturregulierung; auch auf die Thermometrie wurde besondere Sorgfalt nicht verwendet.

39. Während nun die Differenz zwischen den Sternschen Konstanten und den unserigen bei 1 Atm. nur 3 % beträgt, erreicht dieselbe bei 500 Atm. Druck den Betrag von etwa 16 %. Wird nämlich der von uns gefundene Wert für k_{500} (unkorrigiert, vgl. § 38) in der oben angegebenen Weise auf 25·9° umgerechnet, so findet man:

$$k_{500} = 0{\cdot}00002775,$$

während Stern dafür 0·00002383 fand.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 41 (1913).

[2]) Öfversigt af K. Vetensk. Akad. Förhandlingar 1897, S. 15.

Da sowohl die von Stern verwandte Zuckerkonzentration, wie auch die der Säure eine etwas höhere ist als die entsprechenden Grössen bei unseren Versuchen, und auch die Kompressionswärme in seinen Versuchen nicht berücksichtigt wurde, liegen mehrere Gründe vor, um einen höheren Wert für k_{500} bei Stern zu erwarten. Wir sind denn auch nicht imstande, dieses so stark abweichende Ergebnis zu erklären.

Die Schlüsse, die Bogajawslensky und Tammann[1]) aus den Sternschen Versuchen gezogen haben, sind demnach bis auf weiteres mit Vorsicht aufzunehmen.

40. Aus den Sternschen Tabellen ergibt sich ferner, dass der Einfluss des Druckes auf die Inversionsgeschwindigkeit bei tieferer Temperatur grösser ist als bei höherer. Stern findet nämlich, dass bei der Inversion mittels Essigsäure bei 15° eine Druckzunahme von 500 Atm. eine Erhöhung der Geschwindigkeit von 11·20 %, bei 25·9° dagegen nur eine solche von 7·95 % hervorruft.

Unsere Versuche befinden sich hiermit im Widerspruch: bei 500 Atm. Druck ist die Geschwindigkeitszunahme 3·8 % bei 45·0°; dagegen nur 3·1 % bei 35·0° und 2·0 % bei 25·0°. Auch die unkorrigierten Werte (vgl. Tabelle 30), wie dieselben von Stern ermittelt wurden, führen auf dasselbe Resultat.

41. Das hier Mitgeteilte weist darauf hin, dass eine Wiederholung der Sternschen Versuche mit anderen Säuren notwendig ist, besonders weil derselbe den Einfluss der verwendeten Säuren auf das Drehungsvermögen der Zuckerlösungen nicht in Rechnung gezogen hat (vgl. § 1). Wir hoffen darauf später zurückzukommen.

B. Weitere Ergebnisse.

42. Sehr bemerkenswert ist das Resultat, welches sich aus unserer Tabelle 42 ergibt.

Sowohl bei 45° wie auch bei 35 und 25° ist die Inversionskonstante von 1000 Atm. an konstant. Ob man hier bei den verschiedenen Temperaturen einem Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit gegenübersteht, oder ob dieselbe auch bei höheren Drucken konstant bleibt, darüber lässt sich vorderhand nichts aussagen. Wir hoffen neue Versuche bei weit höheren Drucken auszuführen, um hierüber Aufschluss zu erhalten, da die Resultate solcher Messungen von grosser Bedeutung sind, um in den Mechanismus des Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen tieferen Einblick zu gewinnen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 13 (1897).

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium, Juni 1914.

Über einen neuen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle.

(VI. Mitteilung.)

Die Lichtabsorption molekularer und kolloider Schwefellösungen.

Von

Nils Pihlblad.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 2. 17.)

In den früheren Mitteilungen ist teils von The Svedberg, teils vom Verfasser und teils von uns gemeinschaftlich durch kolorimetrische und spektrophotometrische Messungen gezeigt worden, dass die Farbstärke bzw. die Lichtabsorptionskurven verschiedener disperser Systeme bei abnehmender Teilchengrösse sich den Werten für molekulardisperse bzw. ionendisperse Lösungen nähert[1]). Die Untersuchungen wurden mit sichtbarem Licht ausgeführt, und zwar bei den spektrophotometrischen Messungen innerhalb der Wellenlängen $\lambda = 404$ und $\lambda = 691\,\mu\mu$. Als Messinstrumente wurden teils zwei Kolorimeter verschiedener Konstruktion, teils ein Vierordtsches, teils ein König-Martenssches Spektrophotometer benutzt. Das Untersuchungsmaterial war bei den spektrophotometrischen Untersuchungen hauptsächlich auf solche Lösungen begrenzt, die ein Absorptionsmaximum im sichtbaren Teil des Spektrums haben und deren Eigenfarbe rot (wie bei Gold, Bordeaux *R* und Echtrot *A*), gelb (wie bei einigen Goldlösungen und Azobenzol) oder blau (wie bei Indigo, Anilinblau 2*B* und Indophenol *P*) war. Hierdurch wurde erreicht, dass das Absorptionsmaximum sich in den mittleren Teilen des sichtbaren Spektrums befand, und dass man also dem Lauf der Absorptionskurven beiderseits des Maximums gut folgen konnte.

Auf Anregung von Prof. The Svedberg habe ich nun die Untersuchungen ins Ultraviolett ausgedehnt, und zwar werde ich hier von der Lichtabsorption in molekularen und kolloiden Lösungen von Schwefel berichten.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 624; **66**, 752; **67**, 249 (1909); **74**, 513 (1910 **81**, 417 (1912).

1. Die Versuchsanordnung.

Das Instrument, das zur Messung der Lichtabsorption im sichtbaren Spektrum diente, war das früher benutzte König-Martenssche Spektrophotometer. Hinsichtlich der praktischen Ausführung der Messungen und der Berechnung der Absorptionskoeffizienten aus den Beobachtungen wurde in derselben Weise gearbeitet wie in den vorigen Mitteilungen erwähnt worden ist, und ich erlaube mir, bezüglich der Einzelheiten darauf hinzuweisen.

Die Versuchsanordnung für die Absorptionsmessungen im ultravioletten Spektrum ist aus Fig. 1 ersichtlich und wird hier beschrieben werden. Die Lichtquelle L ist eine Quarzglas-Quecksilberbogenlampe von Heraeus-Hanau, auf einer optischen Bank montiert, das Leuchtrohr in der Richtung der Bank, das Anodengefäss dem Spektrograph-

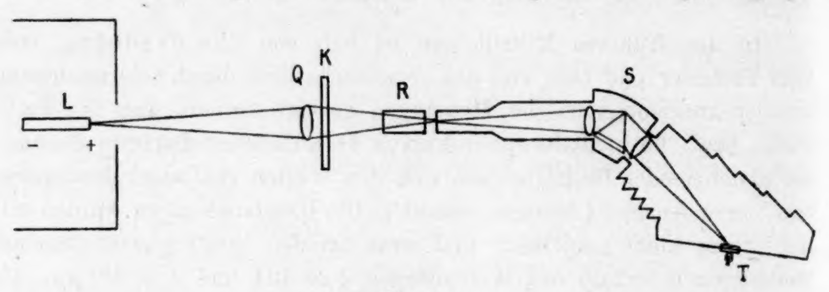


Fig. 1.

spalt zugekehrt. Die Lampe brannte mit einer Elektrodenspannung von 125 bis 140 Volt und einer Stromstärke von 3 Amp. Die hierzu nötige Energie wurde mit Vorschaltung eines regulierbaren Widerstandes von ca. 30 Ohm aus der 220 Volt-Leitung des städtischen Elektrizitätswerkes genommen. Die Lampe war in einem Haus aus innen und aussen geschwärztem Zink eingebaut. Für eine ziemliche Kühlung der Lampe wurde durch drei Löcher, eins unten und zwei oben im Kasten gesorgt, wodurch die Luft strömen konnte. Q ist eine Sammellinse aus Quarz von 5·8 cm freier Öffnung und 15 cm Brennweite, K ein aus dem Observationsplatz mittels einer Schnur vertikal verschiebbarer, hölzerner Klappschirm; R eine Rinne für die Absorptionsröhren. S ist ein von Fuess, Berlin-Steglitz, gelieferter Quarzspektrograph. Die Höhe des Spaltes betrug 10 mm; die Spaltbreite 0·15 bis 0·20 mm. Das Öffnungsverhältnis der Quarzobjektive ist F: 5. In der Bildebene des Kameraobjektivs konnte die Kassette gegen einen Rahmen ausgewechselt werden, wo entweder ein mit Chininsulfat imprägnierter Schirm für qualitative Untersuchungen oder ein Thermoelement für quantitative

Messungen eingeführt wurde. Das Thermoelement, eine lineare Thermosäule von 19 mm Höhe, bestand aus 20 Lötstellen und war über eine in Millimeter geteilte Metallschiene im obenerwähnten Rahmen verschiebbar. Unmittelbar vor diesem befand sich eine Metallblende mit einer schlitzförmigen Öffnung von 2 mm Breite. Die Blende war so einjustiert, dass auch bei sehr schräger Inzidenz der Strahlung nur die mittleren Lötstellen beleuchtet wurden. Das Thermoelement stand durch eine doppelte, zusammengedrehte und sorgfältig isolierte Leitung mit dem Galvanometer in Verbindung. Dieses, ein astatisches Panzergalvanometer vom Typus K. Ångström, wurde unter Oberaufsicht J. Kochs, der auch einige Verbesserungen vornahm, vom hiesigen Universitätsmechaniker J. L. Rose verfertigt. Das Galvanometer ergab mit 8 Ohm Widerstand und einer vollständigen Schwingungsdauer von 12 bis 17 Sekunden eine Empfindlichkeit von 9 bzw. $6 . 10^{-9}$ Volt für 1 mm bei zu 1000 mm reduziertem Skalenabstand. Der Abstand des Spiegels von der Skala betrug 165 cm.

Der Spektrograph war während der Ausführung der Untersuchung zum Schutz vor äusserer Wärmezufuhr in Watte sorgfältig eingebettet; die Thermosäule ausserdem noch mit Watte bekleidet. Zur Herstellung der Verbindung zwischen den Thermoelementleitungen und den Galvanometerleitungen wurden kupferne Klemmschrauben benutzt, die in Watte eingebettet waren.

2. Die Ausführung der Versuche.

Die Versuchsreihen wurden stets in der folgenden Weise ausgeführt: Die zu untersuchende Lösung wurde zu einer dafür geeigneten Konzentration verdünnt und in ein Absorptionsrohr von 2·8 cm Durchmesser und 2 oder 5 cm Länge eingegossen, das Rohr in die Rinne R gelegt und der mit Chininsulfat imprägnierte Schirm in den Spektrograph eingeführt. Mit Kenntnis von der Lichtabsorption des Lösungsmittels bzw. des Dispersionsmittels konnte infolge der Stärke der Fluoreszenz, die die ultravioletten Strahlen auf dem Schirm erregten, die ungefähre Stärke der Lichtabsorption und der Lauf der Absorptionskurve festgestellt werden.

Für die quantitative Untersuchung wurde dann das Thermoelement auf eine bestimmte Wellenlänge eingestellt, das Rohr mit der Lösung in die Rinne eingeführt und die Intensität des durchgehenden Lichtes durch Messung des Galvanometerausschlags a_1 ermittelt. Danach wurde ein identisches Rohr mit dem zur Herstellung der Lösung benutzten Lösungsmittel bzw. Dispersionsmittel gefüllt, in die Rinne eingelegt und

die Intensität des durchgehenden Lichtes durch den Galvanometerausschlag a_2 zweimal gemessen. Dann führte ich wieder das erste Rohr ein, und in solcher Weise wurden für jede Wellenlänge vier bis neun Bestimmungen der Intensität des durch jedes Rohr gehenden Lichtes ausgeführt. Die Fehler, die durch Veränderung in der Lichtstärke der Lampe oder durch Variationen während des Versuches in der Empfindlichkeit des Galvanometers entstehen könnten, wurden durch das wechselweise Messen der beiden Lichtintensitäten eliminiert.

Die benutzten Spektrallinien waren $\lambda = 436, 404, 365, 334, 313, 280$ und $253\ \mu\mu$.

Das Arbeitszimmer war während der Ausführung der Messungen abgedunkelt; der Apparat vor dem Eindringen fremden Lichtes ausserdem gut geschützt.

3. Prüfung der Messmethode.

Um mich davon zu überzeugen, dass die im vorstehenden beschriebene Apparatanordnung und Versuchsausführung zu richtigen Resultaten führen, wurden einige Kontrollversuche ausgeführt.

Zum Verschluss der beiden Absorptionsröhren wurden zwei Paar Quarzplatten benutzt von 3·40 bzw. 3·47 mm Dicke und senkrecht zur optischen Achse geschliffen. Vor der Anwendung derselben wurde durch das Spektralgebiet $\lambda = 700$ bis $\lambda = 250\ \mu\mu$ geprüft, ob eine Intensitätsverschiedenheit des durch die beiden Plattenpaare gegangenen Lichtes sich vorfand. Eine solche war nicht zu finden.

Bei der Ausführung von Intensitätsmessungen in einem Spektrum ist es notwendig, Kenntnis von der Reinheit desselben zu haben, und um so mehr muss diese Bedingung erfüllt werden, wenn man die Ausführung von Untersuchungen im Gebiet der ultravioletten Strahlen beabsichtigt. Hagen und Rubens[1]), Pflüger[2]), Ladenburg[3]) u. a. fanden nämlich, dass die Intensität der Energie, auf deren Messung es hier ankommt, so gering im Verhältnis zu der Intensität der sichtbaren und ultraroten Strahlung ist, dass selbst ein relativ sehr geringer Teil der Gesamtstrahlung, welcher über das ganze Spektrum infolge diffuser Strahlung ausgebreitet ist, eine prozentisch sehr erhebliche Verunreinigung des ultravioletten Spektrums und folglich bedeutende Fehler der Messungen hervorrufen kann. Bei der vom Verfasser be-

---

[1]) Ann. d. Physik **8**, 1 (1902).

[2]) Physik. Zeitschr. **4**, 614 und 861 (1903); **5**, 34 (1904); auch Ann. d. Physik **13**, 890 (1904).

[3]) Physik. Zeitschr. **5**, 525 (1904).

nutzten Apparatanordnung war im ultravioletten Spektralgebiet kein Einfluss grösserer Wellenlängen zu spüren, und ich konnte mich überzeugen, dass die im Galvanometer beobachteten Ausschläge lediglich von der Energie von Strahlen derjenigen Wellenlänge herrührten, auf welche die Thermosäule eingestellt war.

So wurde vor dem Spalt des Spektrographs eine Glasplatte von 2·3 mm Dicke eingeführt und das Thermoelement auf $\lambda = 313\ \mu\mu$ eingestellt. Die Galvanometerausschläge, die vor und nach der Einschaltung der Platte 270 Skalenteile betrugen, waren nicht zu bemerken; sie waren jedenfalls kleiner als 0·25 Skalenteile. Ebenso war eine Glasplatte von 1·2 mm Dicke genügend, um die Ausschläge für $\lambda = 280\ \mu\mu$, die sich auf 65 Skalenteile beliefen, bis auf weniger als 0·25 Skalenteile zu reduzieren.

Bei der Messung müssen Galvanometerausschläge von verschiedener Grösse miteinander verglichen werden, und es war deshalb noch notwendig, sich davon zu überzeugen, dass die beobachteten Ausschläge der zu messenden Strahlungsintensität proportional waren. Es wurde zu diesem Zwecke ein von K. Ångström[1]) angegebenes, und später von H. Rubens[2]) benutztes Verfahren verwendet. Es besteht darin, dass man in den Strahlengang einen mit mehreren verschliessbaren Löchern versehenen Schirm einschaltet, die einzelnen Löcher nach der Reihe öffnet und die beobachteten Ausschläge notiert. Dann werden zwei, drei usw. Löcher geöffnet. Die dann beobachteten Ausschläge müssen, wenn Proportionalität zwischen den Ausschlägen und den Strahlungsintensitäten vorhanden sein soll, gleich der Summe der beim Öffnen der einzelnen Löcher beobachteten Einzelausschläge sein.

Loch Nr.	Galvanometerausschläge	Mittel der reduzierten Galvanometer-ausschläge	Berechnet nach den Einzel-ausschlägen
1	46, 46, 44·5, 46	45·6	—
2	45, 44, 43, 44	44·0	—
3	50, 50, 50, 50	50·0	—
4	49, 49, 50, 49·5	49·4	—
1 + 2	89·5, 91, 91, 90, 89	90·1	89·6
3 + 4	99, 99, 101, 100	98·8	99·4
1 + 3 + 4	148·5, 146, 147·5, 145	145·1	145·0
2 + 3 + 4	144, 144, 144, 143	141·9	143·4
1 + 2 + 3 + 4	188, 191, 191, 190	187·1	189·0

[1]) Wied. Ann. **26**, 260 (1885).

[2]) Sitzungsber. d. königl. preuss. Akad. d. Wissenschaften 1915, 8.

Da diese Prüfungsmessung eine gute Vorstellung nicht nur von der Proportionalität zwischen den Lichtintensitäten und den dadurch hervorgebrachten Galvanometerausschlägen, sondern auch von der Konstanz, womit die Lampe während einer Versuchsreihe brennt, und von der Konstanz, womit das Galvanometer arbeitet, wird das Versuchsprotokoll hier mitgeteilt (vgl. S. 475).

Um noch die Richtigkeit der Werte zu prüfen, die mit dem Quarzspektrograph, dem Thermoelement und dem Galvanometer betreffs der Absorption erhalten wurden, bereitete ich eine Reihe von Lösungen von Kaliumbichromat, Kobaltsulfat, Pikrinsäure und Milch von verschiedenen Konzentrationen, deren Lichtabsorptionskoeffizienten für $\lambda = 404$, $\lambda = 436$ oder $\lambda = 577-579$ teils nach dieser Methode, teils mit dem König-Martensschen Spektrophotometer bestimmt wurden. Die Differenz zwischen den so erhaltenen Werten des Absorptionskoeffizienten betrug im Mittel von zwölf Bestimmungen 2·6 %.

4. Bezeichnungen.

In den Tabellen ist:

λ = die Wellenlänge in $\mu\mu$,

d = die Schichtdicke in cm,

J_1 = die Intensität des Lichtes nach seinem Gang durch das Lösungsmittel, bzw. das Dispersionsmittel,

J_2 = die Intensität des Lichtes nach seinem Gang durch die Lösung,

a_1, a_2 = Galvanometerausschläge (im Mittel), den Lichtintensitäten J_1, bzw. J_2 entsprechend,

α_1, α_2 = die Winkel, um die man das Okularnikol des König-Martensschen Spektrophotometers aus der Nullstellung drehen muss, um die Vergleichsfelder auf gleiche Helligkeit zu bringen[1]),

k = der Absorptionskoeffizient, nach folgender Gleichung definiert:

$$J_2 = J_1 \cdot e^{-kd}$$

oder:

$$k = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{J_1}{J_2};$$

$k_{0\cdot005}$ = der auf einer Lösung von 0·005 g Schwefel auf 1 Liter bezogene Absorptionskoeffizient.

Es wurde gefunden: $$\frac{J_1}{J_2} = \frac{a_1}{a_2}.$$

Es lässt sich berechnen[1]): $$\frac{J_1}{J_2} = \frac{\operatorname{tang} \alpha_1}{\operatorname{tang} \alpha_2}.$$

---

[1]) Näheres hierüber siehe Ann. d. Physik 12, 984 (1903).

5. **Die Lichtabsorption einer molekulardispersen Lösung von Schwefel.**

Qualitative Angaben über die Absorption einer molekularen Lösung von Schwefel finden sich zuerst bei Lallemand[1]), der beobachtete, dass Sonnenlicht durch eine Quarzlinse gesammelt und in eine molekulare Lösung von Schwefel in Kohlendisulfid einfallend, eine Ausscheidung von amorphem Schwefel verursachte, und dass im austretenden Strahl ultraviolettes und violettes Licht von kürzerer Wellenlänge als die G-Linie fehlte.

Quantitative Untersuchungen über die Lichtabsorption molekularer Schwefellösungen habe ich nur bei einem Forscher finden können, und zwar einige einzelne Angaben. Wigand[2]) untersuchte eine Lösung von 1·17 g Schwefel in 100 ccm Benzol und fand, dass bei einer Schichtdicke von 10 mm vom eindringenden Lichte der beiden violetten Quecksilberlinien $\lambda = 408\ \mu\mu$ und $\lambda = 405\ \mu\mu$ 22 % absorbiert wurden, und dass die blaue Linie $\lambda = 435\ \mu\mu$ unverändert war.

Andere experimentelle Angaben sind in der Literatur nicht zu finden, worauf auch Wo. Ostwald[3]) hingewiesen hat.

Um eine molekulare Lösung von Schwefel in Äthylalkohol zu bereiten, wurde aus Schwefelkohlenstoff auskristallisierter, rhombischer Schwefel fein pulverisiert, damit etwaiger eingeschlossener Schwefelkohlenstoff verdampfen könnte, und 0·0500 g davon in 1000 ccm Äthylalkohol aufgelöst.

Da eine Abscheidung von S_μ-Teilchen infolge der photochemischen Wirkung des zur Beobachtung dienenden Lichtes im Absorptionsrohr stattfand, und die Lichtabsorption sich also während der Beleuchtung veränderte, wurde die Schwefellösung ins Absorptionsrohr für jede oder jede zweite Messung des durchgehenden Lichtes neu eingefüllt.

Tabelle 1.

Molekulare Lösung von Schwefel in Äthylalkohol.

Schichtdicke = 5 cm.

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	$5 \cdot 10^{-3}$	21·2	--	3·9	—	0·341
280	5 „	27·0	—	8·7	—	0·226
313	5 „	86·5	—	63·8	—	0·061
334	$5 \cdot 10^{-2}$	19·9	—	7·7	—	0·008
365	5 „	199·5	—	175·2	—	0·001
404	5 „	46·4	—	44·4	—	0·000

[1]) Compt. rend. **70**, 182 (1870).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 458 (1911).

[3]) Kolloidchem. Beihefte II, 456 (1911).

6. Die Lichtabsorption in Schwefelhydrosolen.

Angaben über die Farbe kolloider Schwefellösungen findet man, wie zu erwarten ist, in den Arbeiten derjenigen Forscher, die zuerst solche Lösungen hergestellt haben; und überhaupt sind disperse Systeme von Schwefel mit beinahe allen Farben des Spektrums beschrieben. Eine Zusammenfassung darüber ist teils von Wo. Ostwald[1]) in seiner Monographie über Farbe und Dispersitätsgrad kolloider Lösungen, teils von Sv. Odén[2]) gegeben.

Versuchsreihe A.

Schwefelhydrosole nach Raffo und Wackenroder.

Die Schwefelhydrosole, deren Untersuchung hier beschrieben wird, wurden teils nach der von Raffo[3]), teils nach der von Wackenroder[4]) angegebenen Methode hergestellt. Die so erhaltenen polydispersen Schwefelkolloide wurden mittels fraktionierter Koagulation nach Sven Odén[5]) in eine Reihe möglichst monodisperser Sole verschiedener Teilchengrösse zerlegt. Als Koagulator wurde Chlornatrium verwendet. Die Bezeichnungen der Fraktionen ist die von Odén benutzte. Als obere Fraktionsgrenze ist diejenige Chlornatriumkonzentration angegeben, bei der die Fraktion koaguliert wurde, als untere Grenze diejenige Konzentration, welche die Fraktion ohne Ausflockung ertragen kann. Es bedeutet z. B. *Fr* (0·14 — 0·12) ein Schwefelsol, dessen Teilchen von 0·14-norm. $NaCl$ auskoaguliert werden, der aber von 0·12-norm. $NaCl$ nicht ausgeflockt wird. Die Koagulationstemperatur $= 17{\cdot}75 \pm 0{\cdot}25^{\circ}$.

Die Schwefelhydrosole *Fr* (0·50 — 0·25), *Fr* (0·25 — 0·18) und *Fr* (0·18 — 0·14) stammen aus einem nach Raffo hergestellten Material, das hauptsächlich Amikronen enthielt. Die übrigen Fraktionen wurden nach Wackenroder hergestellt. Nach einer von Odén[6]) ausgeführten Untersuchung über die Bedeutung der Konzentration der Schwefeldioxydlösung bei der Herstellung von Schwefelhydrosolen nach Wackenroder können nämlich die Versuchsbedingungen so gestellt werden, dass mehr als 99 % des dispersen Schwefels in der Form ultramikroskopisch sichtbarer oder an der Grenze ultramikroskopischer Sichtbar-

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Nova Acta R. Soc. Scient. Upsaliensis IV, 3, Nr. 4, 1912.

[3]) Kolloid-Zeitschr. 2, 358 (1908).

[4]) Archiv d. Pharm. 47, 272 (1846).

[5]) Loc. cit. S. 55; auch Kolloid-Zeitschr. 8, 186 (1911).

[6]) Loc. cit. S. 37.

keit liegender Teilchen sich befindet. Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Fraktion (0·14 — 0·12) und der Fraktionen mit noch gröberen Teilchen wurde deshalb eine Wackenroderscche Flüssigkeit benutzt, die durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine 0·9-normale Schwefeldioxydlösung erhalten wurde.

Bei der Herstellung von Solen mit Teilchen grösser als ca. 30 $\mu\mu$ erwies es sich schwierig und eine bedeutende Anzahl Koagulationen erfordernd, die grobdisperseren Sole von Amikronen zu befreien; und noch nach zwanzig bei der höheren Fraktionsgrenze ausgeführten Koagulationen konnte die Anwesenheit von Amikronen dadurch festgestellt werden, dass beim Zählen der Teilchen in einer Probe vor und nach dem Zusetzen von einigen Tropfen Calciumchloridlösung die Teilchenzahl sich in letzterem Falle vermehrte. Ich fand bald, dass ein effektiveres Trennen der Teilchen sich erreichen liess, wenn der Koagulator langsam (während 1 bis 2 Minuten) zur Lösung gesetzt wurde, tropfenweise oder an der Wand des Gefässes hinabfliessend; die Lösung wurde geschüttelt bis die höhere Fraktionsgrenze erreicht war. In denjenigen Schwefelsolen, die durch Auflösung des so erhaltenen Koagulums hergestellt wurden, waren schon nach wenigen (6 bis 8) Koagulationen keine Amikronen mehr nachzuweisen.

Bekanntlich hat Freundlich[1]) gefunden, dass die Schnelligkeit, mit der eine Salzlösung zu einem Sol zugesetzt wird, von grossem Einfluss auf die Vollständigkeit der Koagulation, bzw. auf die zur vollständigen Fällung notwendige Koagulatorkonzentration ist. Die Versuche wurden von ihm auf Arsentrisulfidhydrosole während einer Zuflusszeit von 18 Stunden bis 45 Tagen ausgeführt.

Sicherlich haben wir es hier jedoch nicht mit einer solchen „Gewöhnungserscheinung“ zu tun, und zwar der geringen Zeit wegen, die bei der Zusetzung der Salzlösung für den Zweck nötig ist. Die Erscheinung scheint mir fast mehr die folgende zu sein.

Beim Einspritzen der 2-normalen Natriumchloridlösung in den Schwefelhydrosol entsteht in dem Gebiet, wo der Koagulatorstrahl in die Lösung eindringt, eine wesentliche Konzentration von $NaCl$, und hier werden nicht nur diejenigen Teilchen, für deren Koagulation die Natriumchloridmenge genügend ist, sondern auch die kleineren Teilchen von geringerer Elektrolytempfindlichkeit ausgefällt infolge der hohen Konzentration des Koagulators im fraglichen Gebiet. Die Teilchen ballen sich zu einem Koagulum zusammen, und seitdem die Natriumchloridkonzentration in der Lösung nach dem Umschütteln sich aus-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 44, 129 (1903).

geglichen hat und die höhere Fraktionsgrenze erreicht worden ist, dürfte im Koagulum noch eine Menge auskoagulierter Teilchen eingeschlossen sein, deren Koagulationsgrenze höher liegt als diejenige, die durch die vorhandene Salzkonzentration angegeben wird. Wird aber die koagulierende Salzlösung tropfenweise zugesetzt und die Lösung nach jedem Zusatz umgeschüttelt, löst sich das momentan gebildete Koagulum bis

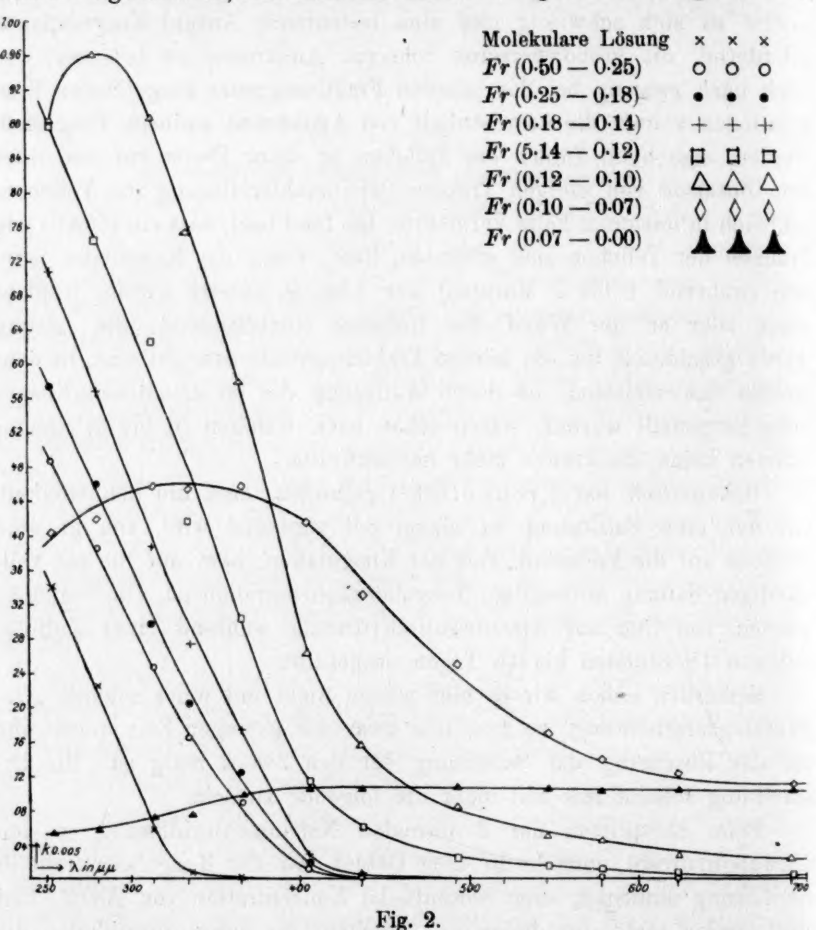


Fig. 2.

die untere Fraktionsgrenze erreicht ist; und überhaupt wird während des Ausscheidens des Koagulums die Salzkonzentration in der Lösung nur unbedeutende Schwankungen erfahren in der Weise, in welcher der Koagulator zugesetzt wird. Ein Mitreissen von Teilchen, die von höheren Salzkonzentrationen ausgefällt werden, wird, wenn auch stattfindend, doch in geringerem Grade bei diesem Verfahren vorkommen.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 2 bis 8, bzw. Fig. 2 zusammengestellt. Die Schichtdicke ist überall = 5 cm.

Eine Übersicht über die Lösungen wird hier mitgeteilt.

Bezeichnung des Präparats	Durchmesser der Teilchen in $\mu\mu$	Bemerkungen
Fr (0·50 — 0·25)	etwa 5	Geschätzt auf Grund früher an gleichartigen Lösungen angestellter Messungen von Diffusionsfähigkeit und osmotischem Druck der Teilchen
Fr (0·25 — 0·18)	„ 15	
Fr (0·18 — 0·14)	„ 25	
Fr (0·14 — 0·12)	„ 50	
Fr (0·12 — 0·10)	110	Durch Zählen der Teilchen in einem optisch abgegrenzten Volumen bestimmt
Fr (0·10 — 0·07)	160	
Fr (0·07 — 0·00)	550	

Tabelle 2.

Fr (0·50 — 0·25).

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	3·55 . 10^{-3}	28·1	—	5·0	—	0·487
280	3·55 „	24·4	—	6·2	—	0·386
313	7·1 „	123·7	—	21·3	—	0·247
334	7·1 „	23·0	—	7·2	—	0·164
365	7·1 „	257·7	—	136·7	—	0·089
404	7·1 . 10^{-2}	—	71° 48′	—	54° 30′	0·011
436	2·84	—	71 03	—	22 00	0·001
577—579	2·84	—	50 27	—	46 27	0·000
623	2·84	—	50 15	—	47 48	0·000

Tabelle 3.

Fr (0·25 — 0·18).

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	2·98 . 10^{-3}	25·5	—	4·6	—	0·575
280	2·98 „	22·5	—	5·7	—	0·459
313	2·98 ,	101·8	—	42·0	—	0·297
334	2·98 „	19·8	—	10·8	—	0·203
365	7·45 „	226·5	—	90·3	—	0·124
404	1·6 . 10^{-1}	—	77° 03′	—	27° 00′	0·013
436	1·6 „	—	38°	—	35°	0·001
546	1·6 ,	—	38	—	35	0·001
623	1·6 „	—	38	—	35	0·001

Tabelle 4.

Fr (0·18 — 0·14).

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	2·8 . 10⁻³	41·8	—	5·7	—	0·712
280	2·8 „	43·1	—	8·8	—	0·567
313	2·8 „	103·5	—	35·1	—	0·386
334	2·8 „	19·3	—	9·0	—	0·273
365	7 „	300	—	88·9	—	0·173
404	2·8 . 10⁻²	—	64° 18′	—	42° 45′	0·029
436	2·8 „	—	55 59	—	48 27	0·009
546	2·8 „	—	54 48	—	52 09	0·003
623	2·8 „	—	56 12	—	55 06	0·001

Tabelle 5.

Fr (0·14 — 0·12).

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	1·69 . 10⁻³	22·9	—	5·2	—	0·878
280	1·69 „	19·7	—	5·6	—	0·745
313	1·69 „	86·5	—	30·0	—	0·626
334	1·69 „	12·5	—	6·2	—	0·414
365	3·37 „	200·6	—	71·8	—	0·304
404	1·69 . 10⁻²	—	70° 02′	—	21° 48′	0·114
436	{ 1·69 „	133·8	—	47·1	—	0·062
	{ 1·69 „	—	60° 54′	—	32° 18′	0·061
492	1·69 „	—	57 24	—	45 54	0·025
546	1·69 „	—	51 51	—	44 06	0·016
577—579	1·69 „	—	51 21	—	45 06	0·013
623	1·69 „	—	51 00	—	47 31	0·007
691	1·69 „	—	51 03	—	48 30	0·005

Tabelle 6.

Fr (0·12 — 0·10).

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	1·64 . 10⁻³	35·8	—	8·4	—	0·884
280	1·64 „	30·1	—	6·2	—	0·962
313	2·47 „	131·6	—	14·7	—	0·887
334	2·47 „	18·7	—	2·9	—	0·754
365	4·93 „	284·3	—	16·3	—	0·580
404	4·93 „	—	65° 48′	—	31° 15′	0·263
436	4·93 „	—	58 15	—	36 45	0·156
492	4·93 „	—	55 36	—	43 54	0·085
546	4·93 „	—	50 39	—	43 21	0·052
577—579	4·93 „	—	50 36	—	43 57	0·047
623	4·93 „	—	50 57	—	47 33	0·024
691	4·93 „	—	51°	—	48°	0·021

Tabelle 7.

Fr (0·10 — 0·07).

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot 005}$
253	2·26 . 10^{-3}	41·0	—	16·5	—	0·402
280	2·26 „	41·2	—	16·0	—	0·418
313	2·26 „	169·0	—	60·2	—	0·457
334	2·26 „	25·2	—	9·1	—	0·452
365	2·26 „	322	—	114·8	—	0·455
404	3·60 „	—	66° 00′	—	26° 45′	0·415
436	2·26 „	197·0	—	92·3	—	0·335
436	3·60 „	—	62° 24′	—	31° 09′	0·320
492	3·60 „	—	60 54	—	36 09	0·250
546	3·60 „	—	55 54	—	38 42	0·166
577—579	3·60 „	—	55 06	—	41 00	0·139
623	3·60 „	—	54 48	—	42 18	0·123
691	3·60 „	—	54°	—	42 30	0·113

Tabelle 8.

Fr (0·07 — 0·00).

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot 005}$
253	1·16 . 10^{-3}	10·0	—	5·3	—	0·053
280	1·16 „	11·7	—	6·0	—	0·057
313	1·16 „	58·2	—	25·5	—	0·071
334	1·16 „	7·0	—	3·0	—	0·073
365	1·16 „	180·2	—	58·2	—	0·097
404	1·72 „	—	74° 27′	—	31° 27′	0·103
436	1·16 „	109·3	—	31·7	—	0·106
436	1·72 „	—	74° 15′	—	32° 09′	0·101
492	1·72 „	—	75 43	—	32 27	0·106
546	1·72 „	—	75 00	—	31 36	0·105
577—579	1·72 „	—	74 54	—	32 03	0·103
623	1·72 „	—	75 06	—	32 18	0·104
691	1·72 „	—	75°	—	32°	0·104

Versuchsreihe B.

Schwefelhydrosole nach Svedberg, v. Weimarn und Malyschew.

Die Methode kolloider Schwefellösungen durch Eingiessen einer alkoholischen Schwefellösung in Wasser herzustellen, wurde zuerst von P. P. von Weimarn und B. W. Malyschew[1]) benutzt, ist jedoch von The Svedberg[2]) früher als eine allgemeine Darstellungsmethode kol-

[1]) Journal. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 484 (1910); Kolloid-Zeitschrift **8**, 216 (1911).

[2]) Schwed. Pat. Nr. 27611 (1908); D. R. P. Nr. 224489 (1909).

loider Stoffe angegeben, weshalb ich den oben benutzten Namen vorgeschlagen habe.

Die Stabilität der Lösungen, die nach dieser Methode hergestellt sind, ist nicht gross, und schwankt in den Grenzen von einigen Tagen bis zu einigen Wochen, wie schon von v. Weimarn und Malyschew angegeben ist. Versuche, die Hydrosole durch Zusatz von Schutzkolloid (Gelatine) oder durch Zusatz von Wasserstoffionen, die eine dispergierende Wirkung auf Schwefelhydrosole anderer Herstellungsart ausüben, zu stabilisieren, waren erfolglos. Die Sole liessen sich nicht

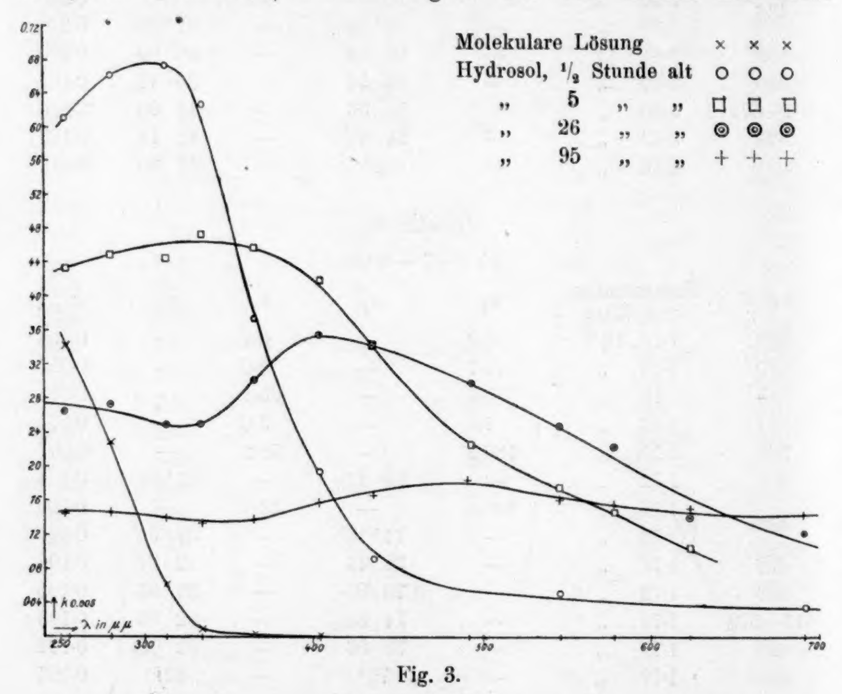


Fig. 3.

reversibel koagulieren, und eine Trennung der Teilchen nach der Grösse mittels fraktionierter Koagulation war deshalb hier nicht durchführbar.

Zur Herstellung des Schwefelhydrosols wurden 5 ccm einer Lösung von 0·025 g Schwefel in 100 ccm Äthylalkohol zu 245 ccm Wasser gegossen. Die so erhaltene Lösung war gleich nach der Herstellung durch eine Schicht von 5 cm Dicke betrachtet von schwach gelber Farbe und fast klar. Eine ultramikroskopische Untersuchung zeigte sichtbare Teilchen von verschiedener Grösse nebst einem amikroskopischen Lichtkegel. Schon nach einigen Stunden wurde die Lösung trüber, die Farbe mehr rötlich gelb und die Intensität des ultramikroskopischen Licht-

kegels hatte sich vermindert. Es ist deshalb deutlich, dass die Amikronen allmählich aus der Lösung verschwinden, entweder durch Teilchenvereinigung oder durch Vergrösserung der Ultramikronen auf Kosten kleinerer Teilchen, und dass also die Teilchen sich durch Altern vergrösserten. Durch Zählen der Teilchen nach dem Verschwinden des Lichtkegels konnte auch dieses festgestellt werden.

Die Teilchen waren negativ geladen.

Die Lichtabsorption der Lösung wurde sofort, 5, 26 und 95 Stunden nach der Herstellung gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 9—12, bzw. Fig. 3 zusammengestellt.

Eine Übersicht über die Lösungen wird hier mitgeteilt.

Zeit nach der Herstellung in Stunden	Durchmesser der Teilchen in $\mu\mu$	Bemerkungen
$^1/_2$	—	Amikroskopischer Lichtkegel + sichtbare Teilchen
5	150	
26	220	
95	—	

Tabelle 9.

λ	d	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	2	84·4	—	24·8	—	0·613
280	2	72·6	—	19·4	—	0·659
313	2	281·0	—	73·0	—	0·673
334	2	44·8	—	12·8	—	0·626
365	2	519	—	246	—	0·372
404	5	—	71° 48′	—	49° 24′	0·191
436	5	—	66 08	—	55 15	0·090
577—579	5	—	65 03	—	59 24	0·048
691	5	—	64°	—	60°	0·034

Tabelle 10.

λ	d	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	2	80·8	—	34·2	—	0·430
280	2	66·2	—	27·0	—	0·448
313	2	266	—	109·6	—	0·443
334	2	44·2	—	17·2	—	0·472
365	2	208·5	—	83·5	—	0·458
404	2	147·8	—	64·0	—	0·418
436	2	288·0	—	144·0	—	0·346
	5	—	76° 21′	—	37° 30′	0·336
492	5	—	73 12	—	47 24	0·223
546	5	—	70 30	—	49 54	0·173
577—579	5	—	69 31	—	52 37	0·143
623	5	—	67 01	—		

Tabelle 11.

λ	d	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	2	78·6	—	46·5	—	0·263
280	2	55·1	—	31·8	—	0·274
313	2	234·0	—	143·0	—	0·246
334	2	39·1	—	23·7	—	0·249
365	2	208·5	—	114·1	—	0·301
404	2	150·2	—	74·2	—	0·353
436	2	279·7	—	142·4	—	0·337
	5	—	77° 00′	—	37° 42′	0·344
492	5	—	76 54	—	44 03	0·298
546	5	—	75 15	—	47 57	0·246
577—579	5	—	74 39	—	50 15	0·221
623	5	—	68 21	—	51 18	0·140
691	5	—	66 27	—	51 39	0·119

Tabelle 12.

λ	d	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	5	71·4	—	35·0	—	0·142
280	5	63·2	—	30·8	—	0·144
313	5	160·2	—	80·0	—	0·139
334	5	36·2	—	18·5	—	0·134
365	5	132·0	—	66·8	—	0·136
404	5	127·0	—	58·5	—	0·155
436	5	139·0	—	60·7	—	0·166
	5	—	58° 06′	—	36° 03	0·158
492	5	—	61 57	—	37 24	0·180
546	5	—	60 00	—	37 54	0·160
577—579	5	—	59 00	—	37 36	0·154
623	5	—	59 24	—	39 06	0·147
691	5	—	59°	—	39°	0·144

Versuchsreihe C.

Schwefelsuspensionen und Schwefelhydrosole durch mechanische Zerkleinerung hergestellt.

Die von P. P. von Weimarn[1]) vorgeschlagene Methode, durch mechanische progressive Zerkleinerung grösserer Kristalle zusammen mit einem indifferenten Stoff und durch Auflösen der Mischung in einem Dispersionsmittel, welches den indifferenten Stoff gut, die zerkleinerte Substanz aber praktisch gar nicht löst, disperse Systeme zu erhalten, ist früher vom Verfasser[2]) und A. L. Stein[3]) benutzt worden.

[1]) Grundzüge der Dispersoidchemie (Dresden 1911), S. 82.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 427 (1912).
[3]) Journal d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 2074 (1913).

Nr. 1. Für die Herstellung solcher Systeme von Schwefel wurden:

0·0522 g rhombischer Schwefel,
0·4698 g Harnstoff

während 30 Minuten in einem Achatmörser zusammengerieben. Diese Mischung wird im folgenden als Substanz *C* 1 bezeichnet. Zur Untersuchung der Lichtabsorption wurden 0·0244 g davon in 200 ccm Wasser aufgelöst. Die Suspension war trübe und sedimentierte nach einigen Stunden. Schichtdicke = 5 cm.

Tabelle 13.

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	a_1	a_2	a_2	$k_{0 \cdot 005}$
253	1·22 . 10^{-2}	35·5	—	18·4	—	0·055
280	1·22 „	38·0	—	19·5	—	0·055
313	1·22 „	141·7	—	73·0	—	0·055
334	1·22 „	6·8	—	3·5	—	0·055
365	1·22 „	269·2	—	132·0	—	0·058
404	1·22 „	88·3	—	43·1	—	0·059
436	3·08 „	—	76° 18′	—	34° 18′	0·058
546	3·08 „	—	74 09	—	38 15	0·049
623	3·08 „	—	73°	—	42°	0·042
691	3·08 „	—	72	—	44	0·039

Nr. 2. Für die Herstellung eines dispersen Systems mit noch kleineren Teilchen wurden:

0·1214 g Substanz *C* 1,
1·0924 g Harnstoff

während 40 Minuten in derselben Weise zusammengerieben. Diese Mischung wird als Substanz *C* 2 bezeichnet. 0·1740 g davon wurden in 100 ccm Wasser aufgelöst. Die Lösung sedimentierte nach 48 Stunden

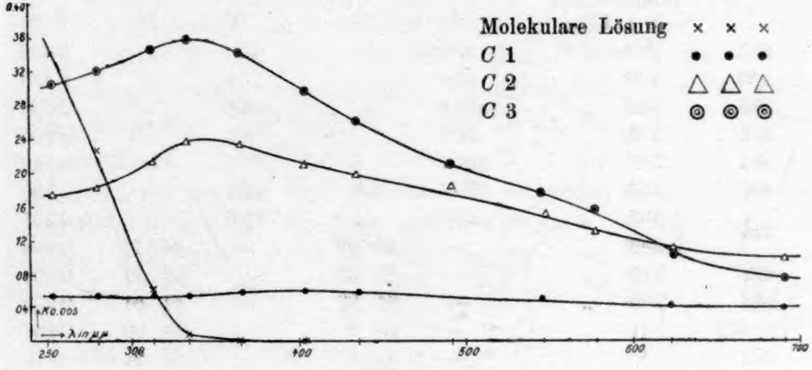


Fig. 4.

Durch Zählen der Teilchen in einem in bekannter Weise optisch abgegrenzten Volumen wurde der Teilchendurchmesser auf 215 $\mu\mu$ bestimmt. Schichtdicke = 5 cm.

Tabelle 14.

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	8·2 . 10⁻³	41·7	—	10·0	—	0·174
280	8·2 „	41·3	—	9·3	—	0·182
313	8·2 „	143·3	—	25·3	—	0·211
334	8·2 „	30·4	—	4·4	—	0·237
365	8·2 „	304	—	46·2	—	0·232
404	8·2 „	90·0	—	16·3	—	0·209
436	1·74 . 10⁻²	—	82° 48′	—	17° 15′	0·195
492	1·74 „	—	83 18	—	19 45	0·182
546	1·74 „	—	79 03	—	25 48	0·150
577—579	1·74 „	—	78 21	—	27 30	0·128
623	1·74 „	—	76 45	—	32 00	0·110
691	1·74 „	—	75°	—	34°	0·098

Nr. 3. Durch Zusammenreiben von:

0·1180 g Substanz C 2,
1·0620 g Harnstoff

während 40 Minuten erhielt Verfasser die Substanz C 3. 0·2686 g davon wurden in 100 ccm Wasser aufgelöst, und das so erhaltene disperse System von Schwefel in Wasser zeigte noch nach 10 Tagen keine Neigung zur Sedimentation. Der Teilchendurchmesser wurde auf 120 $\mu\mu$ bestimmt. Die Teilchen waren negativ geladen. Schichtdicke = 5 cm.

Tabelle 15.

λ	Konzentration in g/Liter	a_1	α_1	a_2	α_2	$k_{0\cdot005}$
253	2·69 . 10⁻³	32·0	—	14·1	—	0·305
280	2·69 „	40·8	—	17·3	—	0·320
313	2·69 „	109·0	—	43·0	—	0·346
334	2·69 „	21·6	—	8·3	—	0·355
365	2·69 „	220·7	—	87·7	—	0·342
404	2·69 „	75·7	—	34·3	—	0·295
436	{ 2·69 „	147·0	—	73·8	—	0·257
	{ 2·69 „	—	65° 00′	—	46° 18′	0·266
492	2·69 „	—	65 30	—	51 21	0·209
546	2·69 „	—	64 03	—	51 51	0·178
577—579	2·69 „	—	64 30	—	54 00	0·156
623	2·69 „	—	62 15	—	54 24	0·115
691	2·69 „	—	59°	—	54°	0·071

Eine Übersicht über die Lösungen wird hier mitgeteilt.

Bezeichnung des Präparats	Durchmesser der Teilchen in $\mu\mu$
C 1	—
C 2	215
C 3	120

Bei der Ausführung der Lichtabsorptionsmessungen für die drei Lösungen dieser Reihe enthielten die Vergleichsröhre Harnstofflösungen von derselben Konzentration wie im anderen Rohre.

7. Besprechung der Absorptionskurven.

Aus dem oben angeführten Versuchsmaterial ist folgendes zu ersehen:

Eine molekulare Lösung von Schwefel in Äthylalkohol hat eine von Violett ins Ultraviolett, so weit die Untersuchung ausgedehnt worden ist ($\lambda = 250\ \mu\mu$) stetig zunehmende Lichtabsorption. Dies entspricht dem Resultate, zu dem Martens[1]) auf theoretischem Wege gekommen ist. Er hat nämlich unter Benutzung der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel für rhombischen Schwefel berechnet, Eigenschwingung und also ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 220$ zu finden[2]).

Die Lichtabsorptionskurven der nach Wackenroder und Raffo hergestellten Schwefelhydrosolen nähern sich bei abnehmender Teilchengrösse stetig derjenigen der molekularen Schwefellösung. So hat *Fr* (0·07—0·00) eine flache Absorptionskurve, wo kein ausgeprägtes Maximum zu sehen ist. Bei *Fr* (0·10 — 0·07) ist die Absorption verstärkt worden, und das Maximum befindet sich bei $\lambda = 340\ \mu\mu$. Mit steigender Dispersität der Schwefelhydrosole verschiebt sich das Maximum weiter nach den kleineren Wellenlängen und befindet sich für *Fr* (0·12 — 0·10) bei $\lambda = 280\ \mu\mu$. Für die Fraktionen mit noch kleineren Teilchen konnte ein Maximum infolge der benutzten Versuchsanordnung nicht wahrgenommen werden. Der stetige Übergang bis an die Absorptionskurve der molekularen Schwefellösung ist jedenfalls deutlich.

In den Kurven der nach den anderen Methoden hergestellten dispersen Schwefelsysteme ist solch eine ausgeprägte Stetigkeit nicht zu erwarten, und zwar weil es mir nicht gelang, solche Systeme herzustellen, deren Teilchen ebenso klein wie der nach Wackenroder und

[1]) Ann. d. Physik **6**, 603 (1901).
[2]) Loc. cit. S. 639.

Raffo erhaltenen Sole waren. Bei Vergleichung der Lichtabsorptionskurven von Solen mit annähernd gleichen Teilchengrössen aber von verschiedener Herstellungsart, z. B. *Fr* (0·10 — 0·07) nach Wackenroder, der fünf Stunden alten Lösung der Versuchsreihe *B*, und der Lösung Nr. 3 der Versuchsreihe *C* ist die Übereinstimmung der Kurven befriedigend; die Kurven zeigen einen gleichartigen Verlauf. Die hohe Absorption der Lösungen der Versuchsreihe *B* für Wellenlängen kleiner als ca. 330 $\mu\mu$ dürfte aus der Anwesenheit von Amikronen herrühren.

Es wäre von Interesse, die gefundenen Absorptionskurven mit denen zu vergleichen, die sich nach verschiedenen Autoren für trübe Medien berechnen lassen, und zwar mit derjenigen, die sich aus der Theorie von Mie[1]) ableiten lässt, und die mit dem experimentell erreichten Ergebnisse am besten übereinzustimmen scheint. Da aber die optischen Konstanten des Schwefels, die hierfür nötig sind, im Gebiet, das die Untersuchung umfasst, unbekannt sind, lässt dieses sich nicht durchführen, und Verfasser muss sich darauf beschränken, die gewonnenen Resultate rein qualitativ mit der Mieschen Theorie zu vergleichen.

Die Absorption, die oben aus dem Intensitätsverhältnis des einfallenden und des durchgehenden Lichtes verschiedener Wellenlängen gemessen ist, setzt sich aus zwei Faktoren zusammen: der wahren Absorption, die aus der Umwandlung der strahlenden Energie in anderen Energieformen herrührt und der Schwächung der Intensität des durchgehenden Lichtes, die infolge der Zerstreuung des Lichtes an den Teilchen der Schwefelhydrosole, also der diffusen Strahlung, entsteht.

Es ist von vornherein deutlich, dass die Farbe der Schwefelhydro sole mit den kleinsten Teilchen auf der eigentlichen Absorption des Lichtes in den Schwefelteilchen selber beruht, und dass also hier die Schwächung des durchgehenden Lichtbündels durch diffuse Reflexion gegen die eigentliche Absorption zurücktritt. Und zwar sind bei diesen Schwefelfraktionen steil ansteigende Absorptionskurven zu ersehen, der Eigenfarbe des Schwefels, wie sie durch die Absorption der molekularen Lösung gemessen worden ist, entsprechend. Die Veränderung, die die diffuse Strahlung bei zunehmender Teilchengrösse erleidet, lässt sich nicht durch das ganze untersuchte Spektralgebiet verfolgen infolge der wahren Absorption des Schwefels. Da diese aber hauptsächlich auf die kürzeren Wellenlängen begrenzt ist, jedenfalls kleiner als 500 $\mu\mu$ kann man darauf schliessen, dass die hier gemessene „Absorption" für

[1]) Ann. d. Physik 25, 377 (1908).

Wellenlängen grösser als 500 $\mu\mu$ aus der diffusen Strahlung herrührt. Man sieht, dass die Intensität der diffusen Strahlung mit wachsender Teilchengrösse zunimmt, wie es die Rayleighschen und Mieschen Theorien fordern, und wie es auch die von W. Mecklenburg[1]) früher ausgeführte Untersuchung über die Beziehung zwischen Tyndalleffekt und Teilchengrösse kolloider Schwefellösungen bestätigt. Für die noch gröberen Solen versagt die Rayleighsche Theorie, da sie ja für Teilchen, deren Durchmesser klein, im Verhältnis zu den Wellenlängen des Lichtes aufgestellt ist. Die Miesche Theorie für die diffuse Strahlung — aus der übrigens die Rayleighsche Formel als ein Spezialfall hervorgeht — gibt uns Gelegenheit, die Gesetze der diffusen Strahlung bis in das Gebiet der sehr groben Teilchen zu verfolgen, und fordert, dass bei konstanter Konzentration die Intensität dieser Strahlung für eine bestimmte Wellenlänge von einer bestimmten Teilchengrösse abnimmt. Auch dieses wird durch Experimente im oben erwähnten Wellenlängengebiet bestätigt.

8. Über die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes.

Bei dem Aufnehmen der oben gezeichneten Absorptionskurven der Schwefelhydrosole wurden für dieselbe Lösung Absorptionskoeffizienten von beträchtlich verschiedener Grösse bei verschiedenen Wellenlängen gemessen. Wie die Erfahrung lehrt, und wie auch eine einfache Fehlerberechnung ergibt, wird die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten am genauesten ausfallen, wenn die Intensitäten des austretenden und einfallenden Lichtes sich zueinander wie 3 : 10 verhalten, oder vollständig befriedigend noch im Gebiete 1·5 : 10 bis 6 : 10. Es ist deshalb zweckmässig, die Konzentration der zu untersuchenden Lösungen auf einen solchen Wert zu bringen, dass bei der Messung der Absorption für die verschiedenen Wellenlängen die oben erwähnte Bedingung für die Lichtintensitäten erfüllt ist. Da ja ein solches Verfahren die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes voraussetzt, wurde eine Prüfung der Gültigkeit dieses Gesetzes mit einigen Schwefelhydrosolen verschiedener Teilchengrösse ausgeführt.

Es wurden hierfür die Fraktionen (0·50 — 0·25), (0·14 — 0·12) und (0·10 — 0·07) benutzt, also Lösungen mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse von 5, 50, bzw. 160 $\mu\mu$; und zwar wurde die Lichtabsorption für die Linien $\lambda = 313$, 436 und 577—579 $\mu\mu$ gemessen. Die Kon-

[1]) Kolloid-Zeitschrift **16**, 97 (1915). Das von Mecklenburg benutzte Versuchsmaterial war gleichfalls nach dem Fraktionierungsverfahren von Odén hergestellt.

zentrationen der Lösungen verhielten sich zueinander wie 5 : 2·5 : 1. Schichtdicke = 2 cm.

Tabelle 16.

Fr (0·50 — 0·25).

λ	k	$2k_{1/2}$	$5k_{1/5}$
313	0·488	0·491	0·497
436	0·467	0·459	0·464
577 - 579	—	—	—

Tabelle 17.

Fr (0·14 — 0·12).

λ	k	$2k_{1/2}$	$5k_{1/5}$
313	0·525	0·523	0·523
436	0·462	0·454	0·485
577—579	0·102	0·099	—

Tabelle 18.

Fr (0·10 — 0·07).

λ	k	$2k_{1/2}$	$5k_{1/5}$
313	0·356	0·369	0·363
436	0·562	0·530	0·533
577—579	0·434	0·434	0·437

Ein Gang in den Werten der Absorptionskoeffizienten ist nicht zu finden, diese stimmen innerhalb der Fehlergrenzen, und das Beersche Gesetz scheint also für die untersuchten Lösungen gültig zu sein.

9. Folgerungen für die Frage von der Farbe disperser Schwefelsysteme anderer Herstellungsart.

Aus den Lichtabsorptionskurven, die für die möglichst monodispersen Schwefelhydrosole gefunden sind, können zuletzt noch einige Beiträge zu derjenigen Diskussion geholt werden, die von der Natur disperser Schwefelsysteme verschiedener Farbe, teils vom theoretischen, teils vom praktischen Gesichtspunkt, und zwar im Zusammenhang mit dem Ultramarinfärbungsproblem geführt worden ist. Bekanntlich ist diese Frage noch nicht klargelegt. Von Forschern, die sich damit beschäftigt haben, sind zu nennen: L. Wöhler[1]), F. Knapp[2]), C. J. Gil[3]),

[1]) Lieb. Ann. **86**, 373 (1853).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **31**, **154** (1885) und folgende Bände.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **33**, **54** (1894).

N. Orlow[1]), Lobry de Bruyn[2]), J. Hoffmann[3]), A. Himmelbauer[4]), R. E. Liesegang[5]), Wo. Ostwald[6]), P. P. von Weimarn[7]) und P. Fenaroli[8]), und von ihnen sind disperse Schwefelsysteme von verschiedenen Farben beschrieben.

Wo. Ostwald, der in der angeführten Arbeit eine Zusammenstellung und Übersicht einer beträchtlichen Zahl der bis zum Jahre 1911 erschienenen Untersuchungen betreffs dieser Frage gegeben hat, macht darauf aufmerksam, dass das optisch eigentümliche Verhalten dieser Systeme sich am einfachsten erklären lässt durch die Annahme, dass im Spektrum des dispersen Schwefels zwei Hauptabsorptionsbänder vorhanden sind, von denen eines bei sehr grossen Wellenlängen liegt, z. B. bei den roten und gelben Schwefelsolen noch im unsichtbaren Teile des Spektrums, also im Ultrarot, und daher keinen Einfluss auf die subjektive Färbung ausübt; das zweite im grünen oder blauen Teile des Spektrums, und daher die erwähnte rote oder gelbe Farbe bewirkt. Man kann sich dann vorstellen, dass das kurzwellige Absorptionsmaximum mit steigendem Dispersitätsgrade allmählich aus dem sichtbaren Spektrum verschwindet, und dass dafür das langwellige Maximum ins Sichtbare rückt. Dieses Maximum erteilt dann den grünen, blauen und violetten Solen die charakteristische subjektive Farbe. — Gleichzeitig aber gibt es Tatsachen, die für eine andere Annahme zur Erklärung der Farbenerscheinungen der Schwefeldispersoiden spricht, und zwar für die Existenz zweier verschiedener Schwefelmodifikationen, die verschiedene Färbung bewirken.

In den letzteren Jahren hat P. P. von Weimarn[9]) sich mit der Frage von der Farbe der Schwefellösungen beschäftigt, und von ihm ist die Theorie vorgelegt worden, dass die Farbe der dispersen Schwefelsysteme mit der Frage nach der Existenz der Sulfurate zusammenhängt. Dieser Verfasser nimmt an, es können Verbindungen von dem allgemeinen Typus $[a].S_m$ gebildet werden, wo $[a]$ z. B. K_2S, SO_3, N_4S_4 usw. ist. Die Schwefelatome sind nicht sämtlich mit der gleichen

---

[1]) Journal d. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 397 (1901); Ref. C. B. 01, II, 522.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3079 (1902).

[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1089 (1906).

[4]) Kolloid-Zeitschr. **4**, 307 (1909).

[5]) Kolloid-Zeitschr. **7**, 307 (1910).

[6]) Kolloidchem. Beihefte **2**, 447 (1911).

[7]) Journal d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1868 (1913); **47**, 2177 (1915); Ref. C. B. 16, II, 445.

[8]) Kolloid-Zeitschr. **16**, 53 (1915).

[9]) Loc. cit.

Festigkeit gebunden, die Sulfurate können zerfallen, die „Desulfuratation“ und die blaue Farbe, die den Sulfuraten eigentümlich ist, entsteht vor diesem Zerfall[1]). In diesen blauen Lösungen sind nach v. Weimarn Verbindungen zugegen, in denen eine besondere, wahrscheinlich ozonoide Kombination der Schwefelatome fixiert ist.

Es mögen nun die erwähnten Farbenerscheinungen aus einer besonderen Modifikation des Schwefels oder aus einer Sulfuratbildung herrühren, jedenfalls zeigen die in dieser Mitteilung vorgelegten experimentellen Tatsachen keine Übereinstimmung mit der Annahme von zwei Hauptabsorptionsbändern im Spektrum des dispersen Schwefels als Erklärungsgrund für die Farbenerscheinungen der Schwefeldispersoide, und geben also keine Stütze dafür. Im ganzen untersuchten Spektralgebiet ($\lambda = 700\ \mu\mu$ bis $\lambda = 250\ \mu\mu$) ist nur ein Absorptionsmaximum wahrzunehmen. Dieses verschiebt sich stetig bei zunehmendem Dispersitätsgrad nach den kürzeren Wellenlängen und die Absorptionskurven nähern sich zugleich stetig bis an die der molekularen Lösung des Schwefels.

Möglicherweise könnte das hypothetische zweite Absorptionsmaximum noch für die Fraktion (0·50 — 0·25) sich im Ultrarot befinden, und dieses Maximum könnte dann bei abnehmender Teilchengrösse, deren Werte zwischen etwa 5 $\mu\mu$[2]) und den Dimensionen des Schwefelmoleküls sich befinden, das Gebiet des sichtbaren Spektrums durchlaufen. Diese Annahme ist kaum wahrscheinlich; um eine Entscheidung zu treffen, wurde mit der zur Verfügung stehenden Apparatenanordnung ein Versuch ausgeführt. Die Quecksilberlampe wurde durch eine Nernstlampe ersetzt, und die Absorption der Fraktion (0·50 — 0·25) wurde für die Wellenlängen $\lambda = 800$, 900 und 1000 $\mu\mu$ bestimmt, und zwar in einer Konzentration von 7·10 g Schwefel pro Liter, also mehr als 1000 mal stärker als diejenige der in den Figuren gezeichneten Lösung. Die für diese Konzentration gefundenen Absorptionskoeffizienten k und die Koeffizienten $k_{0 \cdot 005}$, die sich daraus berechnen lassen, werden hier mitgeteilt:

λ	k	$k_{0 \cdot 005}$
800	0·014	0·00001
900	0·044	0·00003
1000	0·025	0·00002

Irgendein Maximum ist also hier nicht zu finden.

---

[1]) In Zusammenhang mit der Abschwächung der Schwefelbindung.

[2]) Dieser Durchmesser ist für die Teilchen der Fraktion (0·50 — 0·25) nach anderer Methode bestimmt worden. Vgl. die Tabelle S. 481.

Die grünen, blauen und violetten Schwefeldispersoide lassen sich also nicht betreffend der Lichtabsorption in die untersuchten Reihen von Schwefelkolloiden einordnen, und deren Farbe ist zweifelsohne durch das Vorhandensein einer anderen Schwefelmodifikation oder einer Schwefelverbindung zu erklären.

Zusammenfassung.

1. Es wurden teils mit einem Spektrophotometer, teils mit einem Spektrographen (Quarzoptik), Thermoelement und Galvanometer die Lichtabsorptionskurven innerhalb des Spektralgebietes $\lambda = 250 - 700\,\mu\mu$ aufgenommen:

a) für eine molekulare Lösung von Schwefel in Äthylalkohol;

b) für Schwefelhydrosole, die nach Wackenroder und Raffo hergestellt und mittels fraktionierter Koagulation nach Odén in eine Reihe möglichst monodisperser Solen zerlegt worden waren;

c) für Schwefelhydrosole verschiedener Teilchengrösse, hergestellt nach Svedberg, v. Weimarn und Malyschew;

d) für disperse Schwefelsysteme hergestellt nach der mechanischen Methode von v. Weimarn.

2. Es wurde der Lauf der Lichtabsorptionskurven besprochen (Abschnitt 7).

3. Es wurde die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für Schwefelhydrosole bewiesen.

4. Es wurden die Folgerungen aus den Messungen für die Frage von der Farbe disperser Schwefelsysteme erörtert (Abschnitt 9).

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Upsala (Schweden), Chemisches Universitätslaboratorium.

Januar 1917.

Die Oxyhaloide der alkalischen Erden.

Gleichgewichte in ternären Systemen. II.

Von

J. Milikan.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 11. 16.)

In dem ersten Teile dieses Aufsatzes[1]) habe ich Gleichgewichte besprochen, deren Komponenten ganz unabhängig voneinander sind; jetzt werde ich einige Gleichgewichte erörtern, deren Komponenten abhängig voneinander sind. Die beabsichtigten Gleichgewichte haben als Komponenten: Wasser—Base—Säure, so dass die Reaktion:

Base + Säure → Salz + Wasser

eintritt. In diesen Gleichgewichten sind also vier Komponenten:

Wasser—Base—Säure—Salz.

Es sind aber nicht quaternäre Gleichgewichte, da von diesen vier Komponenten nur drei unabhängig voneinander sind, sondern ternäre. Wählt man als Komponenten Wasser—Base—Säure, so ist die vierte, das Salz, ganz bestimmt. Ein System mit diesen drei Komponenten ist durch Übermass Base oder Säure in zwei anderen ternären Systemen zu spalten:

1. Wasser—Base—Salz,
2. Wasser—Säure—Salz.

Gleichgewichte mit Übermass Base sind in der vorigen Abhandlung betrachtet worden; jetzt werde ich Gleichgewichte mit Übermass Säure erörtern.

Das System Wasser—$CaCl_2$—HCl.

Dieses System ist für 25° untersucht worden; Tabelle 1 ist eine Zusammenfassung der Analysen, während die Isotherme in Fig. 1 schematisch angegeben wird.

Die experimentelle Isotherme bei 25° besteht aus drei Kurven:

1. der Sättigungskurve *ab* von $CaCl_2 . 6H_2O = Ca_6$,
2. „ „ *bc* „ $CaCl_2 . 4H_2O = Ca_4$,
3. „ „ *cd* „ $CaCl_2 . 2H_2O = Ca_2$.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, **59** (1916).

Tabelle 1.

System Wasser—$CaCl_2$—HCl. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung $^0/_0 CaCl_2$	der Lösung $^0/_0 HCl$	des Restes $^0/_0 CaCl_2$	des Restes $^0/_0 HCl$	Feste Phase
1	44·77	0	—	—	$CaCl_2 . 6H_2O$
2	43·59	1·92	49·12	0·33	"
3	43·71	2·96	47·46	1·32	"
4	44·50	3·33	49·79	0·76	$CaCl_2 . 6H_2O + CaCl_2 . 4H_2O$
5	43·10	5·03	53·04	2·41	$CaCl_2 . 4H_2O$
6	38·49	9·17	—	—	"
7	36·66	10·78	52·51	3·80	"
8	34·43	12·75	50·95	4·59	"
9	34·36	12·94	51·01	4·89	"
10	27·94	20·48	51·99	5·33	"
11	28·57	21·30	60·63	2·57	$CaCl_2 . 4H_2O + CaCl_2 . 2H_2O$
12	28·31	21·46	45·60	10·44	"
13	28·57	21·45	60·14	3·61	"
14	27·81	21·83	51·10	11·24	$CaCl_2 . 2H_2O$

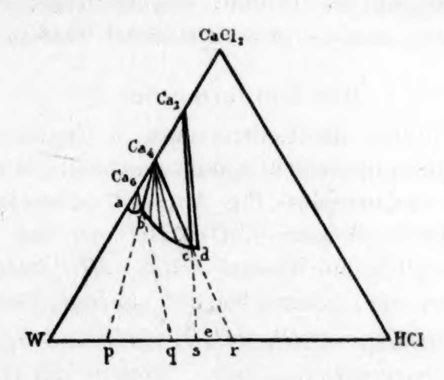


Fig. 1.

Die Sättigungskurve *cd* konnte nicht weiter bestimmt werden, da sie in das Gebiet kommt, wo der Dampfdruck der gesättigten Lösung grösser als eine Atmosphäre wird.

Wir werden durch Punkt *e* die konzentrierte Salzsäure angeben, welche ± 39 $^0/_0$ HCl enthält. Setzt man Ca_6 allmählich mehr und mehr der Lösung *e* hinzu, dann tritt, was aus der Figur hervorgeht, erst die an $Ca_6 + Ca_4$ gesättigte Lösung *b* ein, danach eine an Ca_4 gesättigte Lösung (Kurve *bc*) und endlich eine ungesättigte Lösung.

Das Ca_6 wird sich ungeändert in Salzsäure lösen, wovon die Konzentration durch einen Punkt zwischen *W* und *q* angegeben wird; das

Ca_4 löst sich ebenso ungeändert in Salzsäure, wovon die Konzentration durch einen Punkt zwischen p und r angegeben wird.

Die Grenzkonzentrationen p und q sind 13 und 29 % HCl.

Das System Wasser—CaO—HCl.

Die graphische Darstellung.

In diesem System tritt die Reaktion ein:

$$CaO + (HCl)_2 = CaCl_2 + H_2O,$$

worin $(HCl)_2$ zwei Moleküle HCl darstellt.

Die Gleichgewichte werden mit Hilfe eines gleichschenkligen, rechteckigen Dreiecks dargestellt, dessen Eckpunkte die drei unabhängigen Komponenten CaO, HCl und H_2O darstellen. Da das $CaCl_2$ sich unter Wasserverlust aus CaO und HCl bildet, wird es durch einen Punkt ausserhalb des Komponentendreiecks dargestellt. Werden die Gleichgewichte in Molekülprozenten ausgedrückt, so können die vier Stoffe durch die Eckpunkte eines Quadrates dargestellt werden. Bei dieser Darstellungsweise soll das Quadrat, um die Gleichgewichte genau darstellen zu können, ziemlich gross gezeichnet werden.

Die Isotherme bei 25°.

In Tabelle 2 sind die Bestimmungen in Gewichtsprozenten und in Tabelle 3 in Molekülprozenten zusammengestellt. Mit Hilfe dieser Tabellen sind die schematischen Fig. 2 und 3 zu zeichnen.

Da das System Wasser—CaO—HCl aus den beiden Systemen Wasser—CaO—$CaCl_2$ und Wasser—$CaCl_2$—HCl aufzubauen ist, welche schon besprochen sind, müssen bei 25° als feste Phasen auftreten:

$$Ca(OH)_2, \quad CaCl_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O = D_{1.3.16},$$

$$CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O = D_{1.1.2}, \quad CaCl_2 . 6\,H_2O = Ca_6,$$

$$CaCl_2 . 4\,H_2O = Ca_4 \quad \text{und} \quad CaCl_2 . 2\,H_2O = Ca_2.$$

Da wir die Zusammensetzung der Phasen ausdrücken durch:

$$x \text{ Mol } (HCl)_2, \quad y \text{ Mol } CaO \quad \text{und} \quad (1 - x - y) \text{ Mol } H_2O,$$

stellen in Fig. 3 die Punkte $Ca(OH)_2$, Ca_6, Ca_4 und Ca_2 nicht 1 Mol $Ca(OH)_2$ dar, sondern nur $^1/_2$ Mol, bzw. $^1/_7$, $^1/_5$ und $^1/_3$ Mol dieser Verbindungen.

In beiden Figuren 2 und 3 besteht die Isotherme bei 25° aus sechs Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $Ca(OH)_2$,
2. „ „ bc „ $CaCl_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O = D_{1.3.16}$,

3. die Sättigungskurve *cd* von $CaCl_2 . CaO . 2H_2O = D_{1.1.2}$,
4. „ „ *de* „ $CaCl_2 . 6H_2O = Ca_6$,
5. „ „ *ef* „ $CaCl_2 . 4H_2O = Ca_4$,
6. „ „ *fg* „ $CaCl_2 . 2H_2O = Ca_2$.

Tabelle 2.

System Wasser—CaO—HCl. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	%CaO	%HCl	%CaO	%HCl	
1	2·64	3·30	30·70	2·08	$Ca(OH)_2$
2	5·17	6·57	31·17	4·22	„
3	6·66	8·50	29·61	5·73	„
4	7·79	9·95	33·99	6·20	„
5	8·83	11·30	30·31	7·83	„
6	9·32	11·93	31·30	11·37	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
7	9·25	11·84	26·18	11·89	„
8	10·77	13·81	25·21	13·24	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
9	12·17	15·64	23·69	14·47	„
10	12·44	15·99	27·11	14·50	„
11	14·50	18·64	24·59	16·42	„
12	15·10	19·41	20·15	18·16	„
13	16·73	21·47	25·17	18·44	„
14	17·02	21·82	25·32	19·14	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
15	17·29	22·16	22·58	22·77	„
16	17·53	22·58	28·17	26·61	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
17	19·56	25·37	31·75	28·80	„
18	20·92	27·15	32·43	29·83	„
19	22·41	29·11	28·85	30·58	„
20	22·51	29·25	25·33	31·00	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O + CaCl_2 . 6H_2O$
21	22·61	29·37	25·22	31·80	„
22	22·62	29·42	—	—	$CaCl_2 . 6H_2O$
23	22·02	30·57	24·81	32·61	„
24	22·08	31·68	23·98	32·51	„
25	22·48	32·57	25·74	33·48	$CaCl_2 . 6H_2O + CaCl_2 . 4H_2O$
26	21·77	33·35	26·79	37·26	$CaCl_2 . 4H_2O$
27	19·44	34·46	—	—	„
28	18·52	34·87	26·53	38·31	„
29	17·39	35·38	25·74	37·07	„
30	17·36	35·52	25·77	38·01	„
31	14·11	38·84	26·26	39·50	„
32	14·43	40·07	30·63	42·41	$CaCl_2 . 4H_2O + CaCl_2 . 2H_2O$
33	14·30	40·06	29·97	40·41	„
34	14·43	40·12	30·38	43·13	„
35	14·05	40·10	25·81	44·82	$CaCl_2 . 2H_2O$

Tabelle 3.

System Wasser—CaO—HCl. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Molekülprozenten.

Nr.	der Lösung $^0/_0 CaO$	der Lösung $^0/_0 (HCl)_2$	des Restes $^0/_0 CaO$	des Restes $^0/_0 (HCl)_2$	Feste Phase
1	0·886	0·851	12·712	0·662	$Ca(OH)_2$
2	1·815	1·773	13·236	1·377	„
3	2·402	2·357	12·586	1·872	„
4	2·870	2·818	15·113	2·119	„
5	3·318	3·265	13·244	2·630	„
6	3·536	3·479	14·327	4·001	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
7	3·505	3·448	11·480	4·008	„
8	4·205	4·145	11·108	4·485	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
9	4·890	4·831	10·423	4·894	„
10	5·027	4·967	12·324	5·067	„
11	6·120	6·048	11·136	5·716	„
12	6·458	6·381	8·912	6·174	„
13	7·416	7·317	11·715	6·598	„
14	7·593	7·483	11·893	6·911	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
15	7·761	7·647	10·731	8·328	„
16	7·922	7·844	14·876	10·803	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
17	9·294	9·267	17·971	12·531	„
18	10·284	10·260	18·764	13·268	„
19	11·453	11·436	16·151	13·160	„
20	11·536	11·523	13·686	12·876	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O + CaCl_2 . 6H_2O$
21	11·617	11·600	13·749	13·327	„
22	11·630	11·630	—	—	$CaCl_2 . 6H_2O$
23	11·405	12·172	13·602	13·744	„
24	11·600	12·795	12·983	13·531	„
25	11·995	13·360	14·427	14·428	$CaCl_2 . 6H_2O + CaCl_2 . 4H_2O$
26	11·636	13·703	16·011	17·119	$CaCl_2 . 4H_2O$
27	10·264	13·986	—	—	„
28	9·727	14·079	16·040	17·805	„
29	9·077	14·197	15·355	17·458	„
30	9·074	14·273	15·451	17·704	„
31	7·411	15·681	16·091	18·607	„
32	7·723	16·487	20·817	22·157	$CaCl_2 . 4H_2O + CaCl_2 . 2H_2O$
33	7·641	16·456	19·560	20·275	„
34	7·728	16·517	20·811	22·713	„
35	7·490	16·434	17·017	22·717	$CaCl_2 . 2H_2O$

Die experimentelle Sättigungskurve *cd* setzt sich bis auf die Linie $H_2O - CaCl_2$ fort; doch sind auch im basischen Teile des ternären Systems Lösungen im Gleichgewichte mit Ca_6 möglich. Dazu fügt man nur sehr wenig $Ca(OH)_2$ zu einer mit Ca_6 gesättigten Lösung.

Da die Geraden, welche die Oxychloride und H_2O verbinden, die

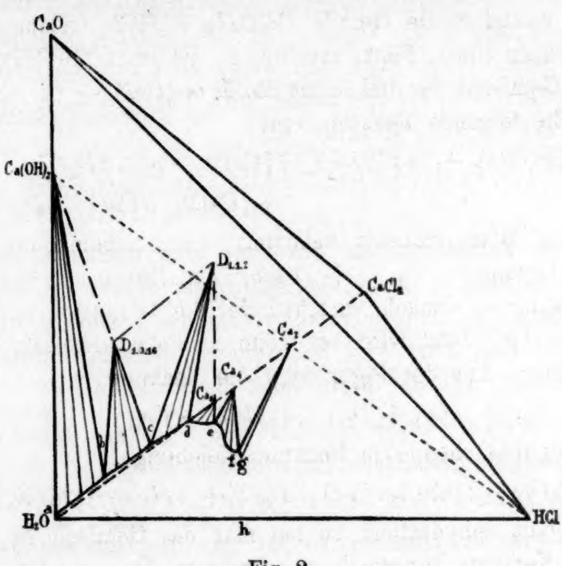


Fig. 2.

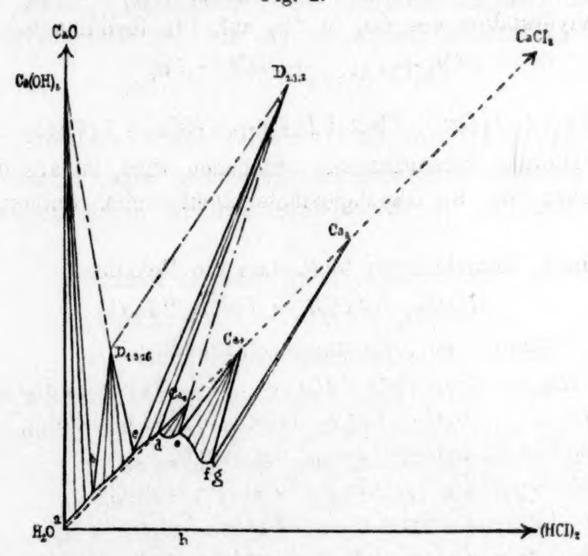


Fig. 3.

Sättigungskurven dieser Verbindungen nicht durchschneiden, folgt auch aus diesen Figuren, dass die Oxychloride $D_{1.3.16}$ und $D_{1.1.2}$ von Wasser zersetzt werden.

Es ist leicht einzusehen, was geschehen wird, wenn gasförmige

Salzsäure und festes $Ca(OH)_2$ aufeinander einwirken. Dazu ziehen wir in den Fig. 2 und 3 die Gerade $Ca(OH)_2 - HCl$, welche durch den Punkt Ca_2 gehen muss. Fügt man wenig HCl zum $Ca(OH)_2$, dann bekommt man Gemische der drei festen Stoffe $Ca(OH)_2 + D_{1.3.16} + D_{1.1.2}$. Dabei tritt die folgende Reaktion ein:

$$26\,Ca(OH)_2 + 24\,HCl \rightarrow 11\,[CaCl_2\,.\,CaO\,.\,2\,H_2O] + [CaCl_2\,.\,3\,CaO\,.\,16\,H_2O]\,.$$

Bei weiterem Salzsäurezusatz bekommt man nacheinander $D_{1.3.16} + D_{1.1.2} +$ Lösung c, $D_{1.1.2} +$ Lösung der Kurve cd und $D_{1.1.2} + Ca_6 +$ Lösung d; danach verschwindet die Lösung d und bekommt man $D_{1.1.2} + Ca_6$. Jetzt wird bei weiterem Salzsäurezusatz das Ca_6 in Ca_4 dehydratiert. Aus der Figur folgt die Reaktion:

$$Ca_6 + D_{1.1.2} + HCl \rightarrow Ca_4$$

oder die gewohnte chemische Reaktionsgleichung:

$$5\,[CaCl_2\,.\,6\,H_2O] + 2\,[CaCl_2\,.\,CaO\,.\,2\,H_2O] + 4\,HCl \rightarrow 9\,[CaCl_2\,.\,4\,H_2O]\,.$$

Ist das Ca_6 ganz dehydratiert, so hat man das Gemisch $D_{1.1.2} + Ca_4$. Gelangt der Komplex innerhalb des Dreiecks $D_{1.1.2} - Ca_4 - Ca_2$, so tritt die Dehydratation des Ca_4 in Ca_2 auf. Die Reaktion ist:

$$Ca_4 + D_{1.1.2} + HCl \rightarrow Ca_2$$

oder:

$$CaCl_2\,.\,4\,H_2O + 2\,[CaCl_2\,.\,CaO\,.\,2\,H_2O] + 4\,HCl \rightarrow 5\,[CaCl_2\,.\,2\,H_2O]\,.$$

Was bei weiterem Salzsäurezusatz geschehen wird, ist aus der Figur nicht zu sehen, da die Gleichgewichte nicht weiter untersucht worden sind.

Aus diesen Betrachtungen folgt, dass die Reaktion:

$$Ca(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2\,.\,2\,H_2O$$

nicht sofort verläuft; man bekommt nacheinander:

$Ca(OH)_2 + CaCl_2\,.\,CaO\,.\,2\,H_2O + CaCl_2\,.\,3\,CaO\,.\,16\,H_2O$,
$CaCl_2\,.\,CaO\,.\,2\,H_2O + CaCl_2\,.\,3\,CaO\,.\,16\,H_2O +$ Lösung c,
$CaCl_2\,.\,CaO\,.\,2\,H_2O +$ Lösung der Kurve cd,
$CaCl_2\,.\,CaO\,.\,2\,H_2O + CaCl_2\,.\,6\,H_2O +$ Lösung d,
$CaCl_2\,.\,CaO\,.\,2\,H_2O + CaCl_2\,.\,6\,H_2O + CaCl_2\,.\,4\,H_2O$,
$CaCl_2\,.\,CaO\,.\,2\,H_2O + CaCl_2\,.\,4\,H_2O + CaCl_2\,.\,2\,H_2O$,
und endlich: $CaCl_2\,.\,2\,H_2O$.

Die Bereitung des $CaCl_2\,.\,2\,H_2O$ aus $Ca(OH)_2$ und HCl-Gas ist also nicht so einfach, wie es scheint, was auch Göpner[1]) schon früher beobachtet hat.

[1]) Loc. cit.

Das System Wasser—$SrCl_2$—HCl.

Als feste Phasen treten in diesem System bei 25° auf: $SrCl_2 . 6H_2O = Sr_6$ und $SrCl_2 . 2H_2O = Sr_2$. Die Bestimmungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt und Fig. 4 ist ein schematisches Bild der Isotherme. Die Isotherme bei 25° hat also nur zwei Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $SrCl_2 . 6H_2O = Sr_6$,
2. „ „ bc „ $SrCl_2 . 2H_2O = Sr_2$.

Tabelle 4.

System Wasser—$SrCl_2$—HCl. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung %$SrCl_2$	der Lösung %HCl	des Restes %$SrCl_2$	des Restes %HCl	Feste Phase
1	35·60	0	—	—	$SrCl_2 . 6H_2O$
2	33·97	0·66	—	—	„
3	27·55	4·57	50·51	1·35	„
4	9·86	16·12	45·46	4·55	„
5	6·68	18·89	43·99	5·89	„
6	2·11	27·14	54·24	4·99	$SrCl_2 . 6H_2O + SrCl_2 . 2H_2O$
7	1·29	28·23	38·32	15·30	$SrCl_2 . 2H_2O$
8	0·13	37·66	56·17	11·81	„

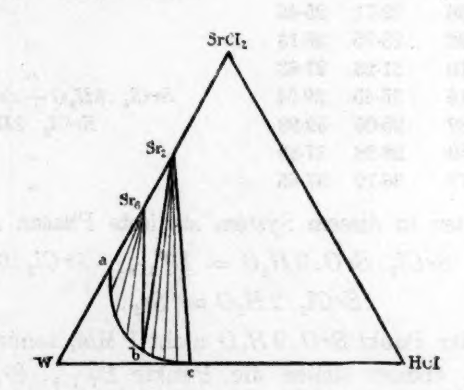


Fig. 4.

Die Kurve bc ist bis zum Punkte c bestimmt worden, wo die Dampfspannung der gesättigten Lösung ± 1 Atm. ist.

Man sieht aus der Figur, dass HCl-Gas das $CaCl_2 . 6H_2O$ sogleich in $CaCl_2 . 2H_2O$ dehydratieren wird; auch wird die starke Salzsäure (± 39 % HCl) dasselbe bewirken.

Das System Wasser—SrO—HCl bei 25°.

Dieses System ist aus den beiden Systemen Wasser—SrO—$SrCl_2$ und Wasser—$SrCl_2$—HCl aufzubauen. Tabelle 5 gibt eine Zusammenfassung der Analysen in Gewichtsprozenten und Tabelle 6 in Molekülprozenten. Mit Hilfe dieser Tabellen sind die Isothermen zu zeichnen; die Fig. 5 und 6 geben ein schematisches Bild davon.

Tabelle 5.

System Wasser—SrO—HCl. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	%SrO	%HCl	%SrO	%HCl	
1	0·85	0	—	—	$SrO.9H_2O$
2	9·04	5·76	28·24	2·01	„
3	15·19	10·16	28·89	4·44	„
4	22·94	15·37	35·47	12·82	$SrO.9H_2O + SrCl_2.SrO.9H_2O$
5	23·06	15·46	34·45	6·35	„
6	22·88	15·33	34·18	8·15	„
7	24·15	16·40	38·09	17·88	$SrCl_2.SrO.9H_2O + SrCl_2.6H_2O$
8	23·83	16·19	30·33	17·55	„
9	23·27	16·38	—	—	$SrCl_2.6H_2O$
10	22·20	16·29	—	—	„
11	18·01	17·24	33·02	24·59	„
12	6·44	20·66	29·71	25·46	„
13	4·37	21·96	28·75	26·13	„
14	1·46	28·10	31·23	27·63	„
15	1·38	28·16	35·45	29·94	$SrCl_2.6H_2O + SrCl_2.2H_2O$
16	0·84	28·82	25·05	32·93	$SrCl_2.2H_2O$
17	0·10	36·59	28·38	37·39	„
18	0·08	37·72	36·72	37·65	„

Bei 25° treten in diesem System als feste Phasen auf:

$$SrO.9H_2O,\quad SrCl_2.SrO.9H_2O = D_{1.1.9},\quad SrCl_2.6H_2O = Sr_6$$

und:

$$SrCl_2.2H_2O = Sr_2.$$

In Fig. 6 stellt der Punkt $SrO.9H_2O$ nicht 1 Mol, sondern nur $^1/_{10}$ Mol $SrO.9H_2O$ dar; ebenso stellen die Punkte $D_{1.1.9}$, Sr_6 und Sr_2 nur $^1/_{11}$ Mol, bzw. $^1/_7$ Mol und $^1/_3$ Mol dieser Verbindungen dar. Die experimentelle Isotherme bei 25° besteht aus vier Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $SrO.9H_2O$,
2. „ „ bc „ $SrCl_2.SrO.9H_2O = Sr<^{Cl}_{OH}.4H_2O = D_{1.1.9}$,
3. „ „ cd „ $SrCl_2.6H_2O = Sr_6$,
4. „ „ de „ $SrCl_2.2H_2O = Sr_2$.

Tabelle 6.

System Wasser—SrO—HCl. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Molekülprozenten.

Nr.	der Lösung °/₀ SrO	der Lösung °/₀ $(HCl)_2$	des Restes °/₀ SrO	des Restes °/₀ $(HCl)_2$	Feste Phase
1	0·16	0	—	—	$SrO.9H_2O$
2	1·78	1·61	6·53	0·66	"
3	3·31	3·15	6·90	1·51	"
4	5·74	5·46	10·10	5·19	$SrO.9H_2O + SrCl_2.SrO.9H_2O$
5	5·78	5·51	8·97	2·35	"
6	5·72	5·45	9·06	3·07	"
7	6·20	5·98	12·02	8·02	$SrCl_2.SrO.9H_2O + SrCl_2.6H_2O$
8	6·13	5·92	8·54	7·02	"
9	5·91	5·91	—	—	$SrCl_2.6H_2O$
10	5·56	5·80	—	—	"
11	4·34	5·90	10·59	11·20	"
12	1·42	6·45	9·18	11·17	"
13	0·95	6·79	8·84	11·41	"
14	0·33	8·94	10·17	12·78	"
15	0·31	8·96	12·80	15·35	$SrCl_2.6H_2O + SrCl_2.2H_2O$
16	0·23	11·02	7·99	14·92	$SrCl_2.2H_2O$
17	0·02	12·49	10·19	19·09	"
18	0·02	13·03	15·45	22·51	"

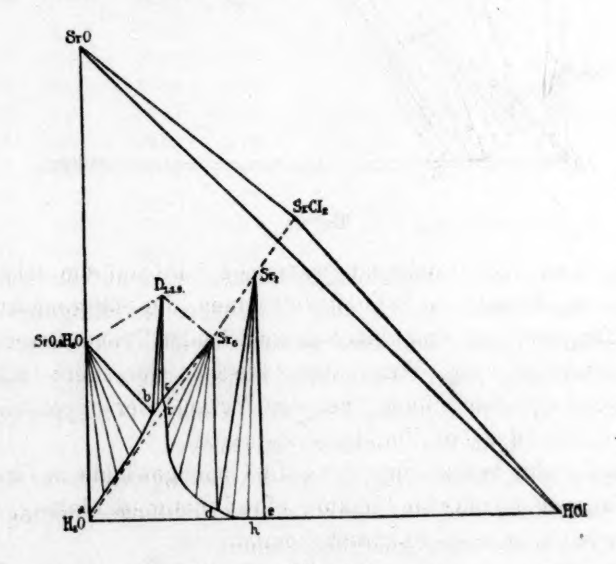


Fig. 5.

Die Sättigungskurve des Oxychlorids ist bei 25° noch klein, wird sich aber nach höheren Temperaturen ausbreiten.

Die Sättigungskurve *cd* liegt sowohl im basischen als im sauren Teile des Diagramms; beide Teile müssen natürlich den Punkt *r*, die gesättigte Lösung des $CaCl_2 . 6 H_2O$, gemein haben. Man wird nun fragen, ob die beiden Teile der Sättigungskurve in *r* kontinuierlich ineinander übergehen oder eine Ecke miteinander bilden. Die Untersuchung des Systems $H_2O—BaO—Na_2O—HCl$ von Prof. Schreinemakers[1]) zeigte, dass eine derartige experimentelle Kurve nicht kontinuierlich verläuft, sondern beim Übergang vom basischen in den sauren Teil eine Richtungsänderung eingeht. Eine theoretische Untersuchung von Hoenen[2])

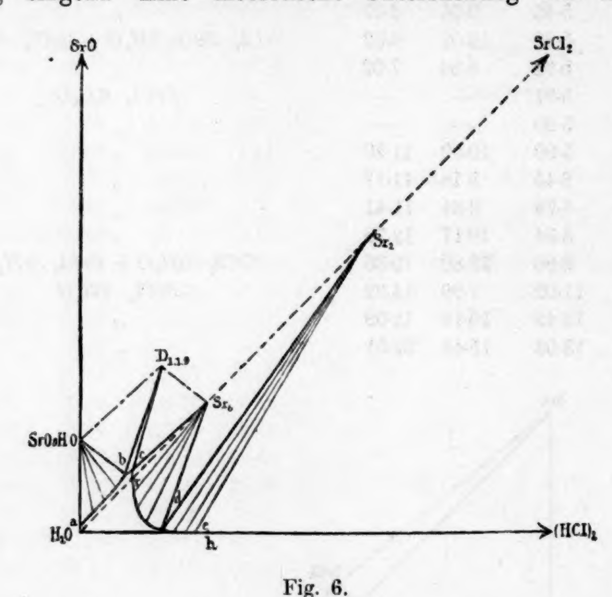


Fig. 6.

zeigte, dass, wenn auch Rücksicht genommen wird auf die sehr kleine Dissoziation des Wassers in *H*- und *OH*-Ionen, die Sättigungskurve in *r* nur eine Tangente hat, und dass zwischen beiden Teilen dieser Kurve Kontinuität bestehen muss. Wenn aber basische oder saure Salze auftreten können, ist vorher nichts über den Verlauf der experimentellen Isotherme in der Nähe des Punktes *r* zu sagen.

Wie man sieht, besitzt Fig. 5, wo die Gleichgewichte in Gewichtsprozenten dargestellt sind, im Punkte *r* eine Richtungsänderung, welche in Fig. 6 nicht mehr zum Ausdruck kommt.

Aus der Figur ist nun auch sogleich abzuleiten, wie gasförmige

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 87 (1910).

[2]) Diss. Leiden 1912.

Salzsäure und $SrO.9H_2O$ aufeinander einwirken werden. Nacheinander bekommt man die folgenden Gleichgewichte:

$SrO.9H_2O + SrCl_2.SrO.9H_2O +$ Lösung b,
$SrCl_2.SrO.9H_2O +$ Lösung der Kurve bc,
$SrCl_2.SrO.9H_2O + SrCl_2.6H_2O +$ Lösung c,
$SrCl_2.6H_2O +$ Lösung der Kurve cd,
$SrCl_2.6H_2O + SrCl_2.2H_2O +$ Lösung d,
$SrCl_2.2H_2O +$ Lösung der Kurve de.

Das System Wasser—BaO—HCl.

Dieses System ist aus den ternären Systemen Wasser—BaO—$BaCl_2$ und Wasser—$BaCl_2$—HCl aufzubauen, welche von Schreinemakers[1]) für das quaternäre System H_2O—BaO—Na_2O—HCl bei 30° untersucht worden sind.

Tabelle 7.

System Wasser—BaO—HCl. Temperatur 30°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	%BaO	%HCl	%BaO	%HCl	
1	4·99	0	—	—	$BaO.9H_2O$
2	12·38	3·77	35·41	1·37	"
3	14·01	4·49	33·97	1·90	"
4	17·18	5·98	30·86	3·42	"
5	17·90	6·32	37·06	2·66	"
6	17·98	6·34	42·47	10·78	$BaO.9H_2O + BaCl_2.BaO.5H_2O$
7	18·46	6·57	38·52	2·74	"
8	18·15	6·59	49·52	12·44	"
9	18·83	6·64	44·15	7·76	"
10	18·79	6·72	46·75	12·27	$BaCl_2.BaO.5H_2O$
11	19·07	7·51	49·60	12·91	"
12	20·32	8·47	50·46	13·37	"
13	20·72	8·75	47·79	13·02	"
14	21·93	9·60	53·64	17·07	$BaCl_2.BaO.5H_2O + BaCl_2.2H_2O$
15	21·90	9·56	56·37	23·32	"
16	21·97	9·60	54·00	25·60	$BaCl_2.2H_2O$
17	20·32	9·66	—	—	"
18	18·21	9·66	—	—	"
19	9·55	10·48	—	—	"
20	2·83	12·90	—	—	"
21	0·16	18·27	—	—	"
22	0	32·35	—	—	"
23	0	37·34	—	—	$BaCl_2.2H_2O + BaCl_2.H_2O$
24	0	38·63	—	—	$BaCl_2.H_2O$

[1]) Loc. cit.

Wir werden die Gleichgewichte des Systems Wasser—BaO—HCl sowohl in Gewichtsprozenten als in Molekülprozenten graphisch mittels eines rechtwinkligen Koordinatensystems darstellen. Die Bestimmungen sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt; mit Hilfe dieser Tabellen sind die Fig. 7 und 8 zu zeichnen.

Tabelle 8.

System Wasser—BaO—HCl. Temperatur 30°.

Zusammensetzung in Molekülprozenten.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	$\% BaO$	$\% (HCl)_2$	$\% BaO$	$\% (HCl)_2$	
1	0·61	0	—	—	$BaO.9H_2O$
2	1·69	1·08	6·14	0·50	„
3	1·94	1·31	5·76	0·68	„
4	2·50	1·84	5·14	1·21	„
5	2·63	1·96	6·63	1·01	„
6	2·65	1·97	9·14	4·89	$BaO.9H_2O + BaCl_2.BaO.5H_2O$
7	2·74	2·06	7·03	1·06	„
8	2·67	2·04	8·96	4·75	„
9	2·81	2·09	9·35	3·47	„
10	2·81	2·12	11·06	6·12	$BaCl_2.BaO.5H_2O$
11	2·88	2·39	12·44	6·85	„
12	3·14	2·76	13·02	7·27	„
13	3·23	2·87	11·65	6·69	„
14	3·51	3·23	15·78	10·58	$BaCl_2.BaO.5H_2O + BaCl_2.2H_2O$
15	3·49	3·21	20·22	17·61	„
16	3·52	3·23	19·17	19·12	$BaCl_2.2H_2O$
17	3·19	3·19	—	—	„
18	2·79	3·11	—	—	„
19	1·34	3·09	—	—	„
20	0·38	3·63	—	—	„
21	0·02	5·24	—	—	„
22	—	10·56	—	—	„
23	—	12·83	—	—	$BaCl_2.2H_2O + BaCl_2.H_2O$
24	—	13·45	—	—	$BaCl_2.H_2O$

Als feste Phasen treten bei 30° auf:

$$BaO.9H_2O,\quad BaCl_2.BaO.5H_2O = D_{1.1.5},$$
$$BaCl_2.2H_2O = Ba_2 \quad \text{und} \quad BaCl_2.H_2O = Ba_1.$$

In Fig. 8 stellt der Punkt $BaO.9H_2O$ nur $^1/_{10}$ Mol $BaO.9H_2O$ dar; ebenso geben die Punkte $D_{1.1.5}$, Ba_2 und Ba_1 nur $^1/_7$ Mol, bzw. $^1/_3$ Mol und $^1/_2$ Mol dieser Verbindungen an.

Die Isotherme bei 30° besteht aus vier Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $BaO.9H_2O$,
2. „ „ bc „ $BaCl_2.BaO.5H_2O = Ba{<}^{Cl}_{OH}.2H_2O$
$= D_{1.1.5}$,

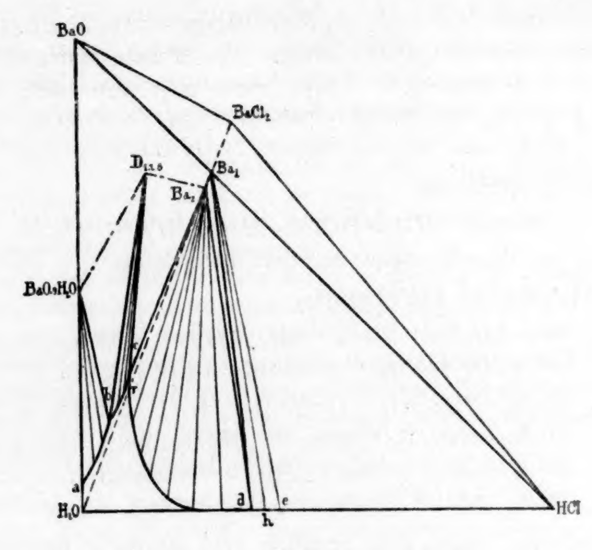


Fig. 7.

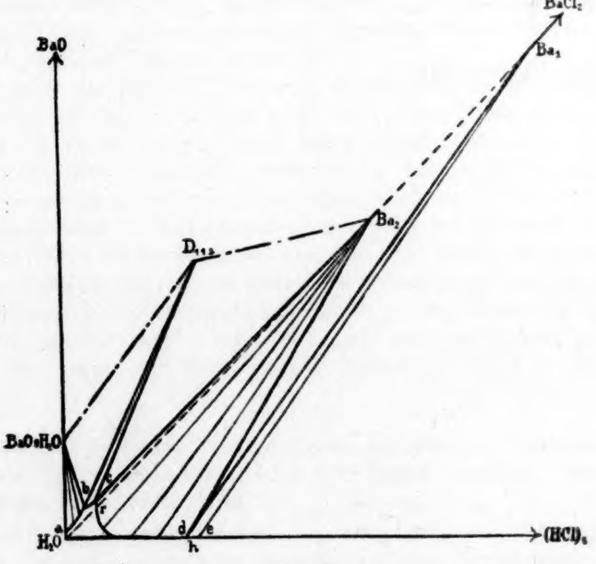


Fig. 8.

3. die Sättigungskurve cd von $BaCl_2 . 2 H_2O = Ba_2$,
4. „ „ de „ $BaCl_2 . H_2O = Ba_1$.

Wie man sieht, zeigt die experimentelle Isotherme in r sogar keine schwache Richtungsänderung.

Da die Gerade $H_2O - D_{1.1.5}$ die Sättigungskurve bc des Oxychlorids $D_{1.1.5}$ nicht schneidet, wird dieses von Wasser unter Abscheidung von $BaO . 9 H_2O$ zersetzt. — Auch kann man nun leicht sehen, was bei der Einwirkung gasförmiger Salzsäure und $BaO . 9 H_2O$ geschehen wird. Dazu ziehe man nur die Gerade $BaO . 9 H_2O - HCl$. Man sieht dann, dass die Reaktion:

$$BaO . 9H_2O + 2HCl \rightarrow BaCl_2 . H_2O + 9H_2O$$

nicht sogleich verläuft, denn bei der Einwirkung von HCl-Gas und $BaO . 9 H_2O$ entstehen aufeinander:

$BaO . 9 H_2O + BaCl_2 . BaO . 5 H_2O +$ Lösung b,
$BaCl_2 . BaO . 5 H_2O +$ Lösung der Kurve bc,
$BaCl_2 . BaO . 5 H_2O + BaCl_2 . 2 H_2O +$ Lösung c,
$BaCl_2 . 2 H_2O +$ Lösung der Kurve cd,
$BaCl_2 . 2 H_2O + BaCl_2 . H_2O +$ Lösung d,
$BaCl_2 . H_2O +$ Lösung der Kurve de.

In ähnlicher Weise geht sogleich aus der Figur hervor, wie die konzentrierte Salzsäure ($\pm$ 39 Gew.-% HCl, Punkt h) und $BaO . 9 H_2O$ aufeinander einwirken.

Meppel, Oktober 1916.

Bücherschau.

Handbuch der physikalisch-chemischen Technik für Forscher und Techniker von K. Arndt. Mit 644 Textabbildungen. XVI + 830 Seiten. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1915. Preis geh. M. 28.—.

Wenn man das vorliegende Buch gegenüber den älteren Werken, die das gleiche Thema behandeln, kennzeichnen will, so lässt sich dies mit dem Worte sagen, es ist geschichtlich oder referierend und nicht methodisch oder kritisch. Das heisst, der von dem Verfasser in den Vordergrund gestellte Gesichtspunkt der Darstellung ist der, mitzuteilen, wie das eine oder das andere Problem nach der technischen Seite von den verschiedenen Forschern behandelt und gelöst worden ist, die sich mit entsprechenden experimentellen Arbeiten beschäftigt haben. Erörterungen über grundsätzliche Fragen, die sich gerade bei dem vergleichbaren Material aufdrängen, das auf solche Weise zusammengestellt wird, finden sich nicht oder nur ausnahmsweise.

Somit handelt es sich um ein Buch, welches sich als Produkt der gegenwärtigen unzweckmässigen Büchertechnik ansehen lässt, indem seine wesentliche Bedeutung darin besteht, dass dasjenige, was man sonst an hundert verschiedenen Stellen in ebenso viel besonders gebundenen Bänden, nämlich in den Abhandlungen der verschiedenen Forscher, die in ganz verschiedenen Zeitschriften veröffentlicht worden sind, suchen muss, sich hier bequem geordnet in einem und demselben entsprechend dick gewordenen Bande vorfindet.

Da nun aber schliesslich doch jeder Forscher, welcher in bezug auf irgend einen Gegenstand das Werk zu Rate gezogen hat, die ernste Arbeit nicht anders beginnen wird, als nachdem er die Originalabhandlung durchstudiert hat, in welcher der Apparat beschrieben ist, den er zu benutzen oder zu verbessern gedenkt, so würde derselbe Zweck im wesentlichen auch auf sehr viel weniger Seiten erreichbar sein, wenn die charakteristischen Gesichtspunkte der einzelnen Lösungen als Zusatz zu einem methodisch geordneten Literaturverzeichnis in Gestalt von Schlagworten gegeben worden wären.

Denn auch der Hinweis, dass man an der Hand der hier gegebenen Auszüge beurteilen könne, ob es sich lohnt, die Originalarbeit zu studieren, wäre nicht zutreffend. Es ist häufig genug in den Originalmitteilungen in Gestalt nebensächlicher Bemerkungen ungemein Wertvolles für den praktischen Experimentator enthalten, was natürlich bei der ausziehenden Bearbeitung für ein Werk wie das vorliegende, zum grössten Teil verloren gehen muss, da der Bearbeiter nicht vorauswissen kann, welche Seiten der Angelegenheit dem Leser von besonderer Wichtigkeit sind.

Da indessen bei der gegenwärtigen übel organisierten Beschaffenheit unserer wissenschaftlichen Literatur jede Abkürzung des für ihre Benutzung erforderlichen Zeitbedarfes von Wert ist, so wird man auch dem vorliegenden Buche ein gewisses Verdienst und eine entsprechende Nutzbarkeit nicht in Abrede stellen wollen. *W. O.*

Der Nachweis organischer Verbindungen. Ausgewählte Reaktionen und Verfahren von L. Rosenthaler. XVI + 1070 Seiten. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1914. Preis M. 34.—.

In der Vorrede weist der Verfasser darauf hin, dass die sorgfältig durchgearbeitete Systematik, welche die analytische Chemie im anorganischen Gebiete

erreicht hat, im organischen Gebiet noch fast völlig fehlt. Das ist ganz natürlich und ist in der sehr viel grösseren Mannigfaltigkeit der zu bewältigenden Erscheinungen und nicht zum wenigsten in dem unaufhörlichen und in seinem Tempo beständig zunehmenden Zuwachs von neuem Material begründet. Nichtsdestoweniger muss, weil die Praxis dieses dringend erfordert, auch die analytische Chemie der organischen Verbindungen gepflegt werden. Wenn man auch hier nicht wie im älteren Gebiet ein solides Haus bauen wird, dessen Struktur für die Jahrhunderte berechnet ist, so wird doch etwas wie ein moderner Fabriksbau zu errichten sein, der von vornherein auf Erweiterung und Umgestaltung angelegt ist.

Dieser Arbeit hat sich der Verfasser mit trefflichem Erfolge unterzogen. Das Material ist methodisch geordnet und der Inhalt ist kurz und ohne jeden entbehrlichen Aufwand an Worten dargestellt. So findet sich in dem starken Bande ein ungemein reiches und mannigfaltiges Wissen vereinigt, über dessen Brauchbarkeit die Praxis voraussichtlich in kürzester Frist ein günstiges Urteil fällen wird. Die Umsicht, mit welcher der Verfasser seinen Gegenstand bearbeitet hat, geht beispielsweise aus der Sorgfalt hervor, mit welcher er an allen entsprechenden Stellen auf die mikroanalytischen Hilfsmittel hingewiesen hat, die insbesondere von Behrens und seinen Nachfolgern entwickelt worden sind und deren Anwendbarkeit gerade in dem Gebiet der organischen Chemie noch nicht andeutungsweise erschöpft worden ist.

So haben wir es mit einem Beitrag zu der wertvollen Sammlung zu tun, welcher innerhalb dieser nicht nur ehrenvoll seine Stellung behauptet, sondern deutlich hervorragt. *W. O.*

Berichtigung.

In dieser Zeitschrift, Bd. XCII, Heft 3, S. 351 unter a) Ternäre Systeme Nr. 4 ist das Fussnotenzeichen [4]) eine Zeile höher zu schreiben, also statt:

$CuSO_4 . Na_2SO_4 . H_2O$ 20°, 35°: $CuSO_4 . Na_2SO_4 . H_2O$ 20°, 35° [4]).

Ferner auf S. 380, Zeile 7 von unten, muss es heissen:

Nur $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ und $Na_2SO_4 . CuSO_4 . 2H_2O$ treten hier als Doppelsalze auf.

Zur gefl. Beachtung!

Zu seinem grossen Bedauern sieht sich der Verlag genötigt, infolge völligen Mangels an geeignetem Papier das Erscheinen der **„Zeitschrift für physikalische Chemie“** für eine hoffentlich nur kurze Zeit völlig einzustellen und ersucht Abonnenten und Mitarbeiter, hiervon Kenntnis nehmen zu wollen. Die eingegangenen, bereits abgesetzten Aufsätze werden einstweilen zurückbehalten, die noch nicht abgesetzten auf Wunsch zurückgesandt.

Herausgeber und Verleger.
